

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA Y GEOQUÍMICA



**ESTUDIO DE LA SORCIÓN Y SOLUBILIDAD DE
RADIONUCLEIDOS EN AMBIENTES CEMENTANTES
Y EFECTO DE LA COMPLEJACIÓN CON LIGANDOS
ORGÁNICOS**

M^a DEL HENAR ROJO SANZ

Memoria para optar al Grado de Doctor en Química

Director: Dr. Miguel García-Gutiérrez (CIEMAT, Dpto. Medio Ambiente)

Tutor: Dr. Jaime Cuevas (UAM, Dpto. Geología y Geoquímica)

Mayo 2012



A mis padres

Agradecimientos

Agradecimientos

A lo largo de estos años de tesis me han acompañado y he encontrado a muchas personas, que de alguna manera, son partícipes de la culminación de este trabajo. A todos ellos quiero mostrarles mi agradecimiento.

En primer lugar quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Miguel García-Gutiérrez, director de mi tesis. Su ayuda, apoyo y ánimo han sido fundamentales durante estos años, sobre todo en la última etapa. Gracias por iniciarme en la investigación y por enseñarme que el esfuerzo y la constancia son la base de este trabajo.

También quiero dar las gracias a la Dra. Tiziana Missana, que ha estado siempre ahí, colaborando y contribuyendo de forma muy importante a la realización de este trabajo que aquí presento. Mi agradecimiento a la Dra. Ursula Alonso, que me ha ayudado siempre que lo he necesitado, enseñándome y animándome. A ambas les agradezco su tiempo y dedicación durante este tiempo de doctorado.

A Manuel Mingarro, Jesús Morejón y Petra Gil les agradezco su inestimable ayuda en el laboratorio, haciendo que la experimentación durante estos años fuera más fácil. También quiero agradecer a Trinidad López su ayuda y sus siempre cariñosas palabras de apoyo.

En este trabajo ha sido parte fundamental mi estancia en el Paul Scherrer Institute, Suiza. Por ello, quiero agradecer al Dr. Jan Tits todas sus enseñanzas, su paciencia, y su constante apoyo y confianza, tanto en Suiza como en la distancia.

Especial agradecimiento al Dr. Xavier Gaona, por todo lo que me ha enseñado, por confiar en mi siempre y por todas las oportunidades que me ha brindado. Pero sobre todo, por su apoyo incondicional.

Gracias al Dr. Erich Wieland y al Dr. Marcus Altmaier por brindarme la gran oportunidad de colaborar en sus respectivos grupos de investigación durante las estancias en el Paul Scherrer Institute (Suiza) y en el Karlsruhe Institute of Technology (Alemania).

Gracias a la Dra. Hitos Galán, que sin ella no habría sido posible la síntesis del ISA, compuesto tan importante en este trabajo. Gracias por su grata disposición en todo momento y por sus palabras de ánimo.

De la misma forma quiero agradecer a la Dra. Ana M^a Fernández su tiempo y esfuerzo en la caracterización y estudio de los materiales, aportándome conocimientos muy útiles para la elaboración de este documento.

Gracias también al Dr. Jaime Cuevas, mi tutor en la Universidad, por el interés que ha mostrado siempre en mis actividades, y sin cuya colaboración y buena disposición en todo momento no habría sido posible presentar esta tesis en la Universidad.

Quiero expresar también mi gratitud al CIEMAT, por la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador, que me ha permitido realizar una estancia en el Paul Scherrer Institute (Suiza), así como asistir a diversos congresos y cursos a lo largo de mi doctorado.

Mi infinito agradecimiento a las personas que más quiero, mis padres, Pol y Mary. Sin vosotros no habría llegado hasta aquí. Vuestro apoyo más que incondicional, vuestros consejos, palabras de ánimo y paciencia, y sobre todo vuestro cariño, han sido indispensables durante este tiempo de doctorado, y seguirán siendo parte fundamental en mi vida.

A mi hermana, Alma, y a mi cuñado, Miguel, gracias por estar siempre ahí, con paciencia infinita, apoyándome y entendiéndome. El teneros tan cerca desde el primer día que llegué a Madrid ha hecho que superara todo lo que parecía insuperable. Sin vosotros no habría sido posible. A mis sobrinos Alma y Marcos, gracias por compartir vuestra inocencia y dulzura conmigo, haciéndome disfrutar de las cosas más sencillas.

A Ana, mi amiga, mi compi de piso durante más de dos años, que ha vivido esta tesis a mi lado, le quiero dar las gracias por su valioso apoyo y sus palabras de ánimo siempre que lo he necesitado. Gracias por tu alegría! Estemos donde estemos, y pase el tiempo que pase, no nos olvidaremos nunca de estos más de dos años.

A Nay y Anita, amigas, compañeras de despacho y compañeras de grupo. Gracias por todo! Por todos esos buenos y malos momentos en los que habéis estado a mi lado, animándome y queriéndome, compartiendo vuestro tiempo conmigo. Nunca me olvidaré de las tardes juntas en el pasillo del 20.

A Ceci, por “preguntarme la lección” en los momentos más bajos! Nunca te agradeceré lo suficiente todo lo que me has ayudado, sobre todo en la última etapa de

esta tesis. Gracias por tu paciencia, tus palabras siempre optimistas, tu empeño en hacer cada momento mejor y único.

A María, Vanesa, José, Cristóbal, Marta, Sofía, Juan, Pepín, David, Irene, Mary, Roberto y Bea. Gracias por todo el tiempo que hemos compartido en las comidas del CIEMAT, por el cariño, las risas y por todos esos momentos que se han convertido en “si no fuera por estos momentos...”. También quiero dar las gracias a todos los que forman o han formado parte del grupo de “becarios” del CIEMAT.

A Natalia, Carla y Elenita, gracias por estar ahí desde el primer día, además de verdad! Siempre recordaré los inicios en el CIEMAT con vosotras, y los momentos tan especiales vividos al juntarnos las cuatro.

A Yoli, Rocío, Esther, Isa y Trini, mis amigas de “toda la vida”. Gracias por los correos y las llamadas de ánimo, tanto si estaba aquí como si estaba lejos de casa.

Y gracias a Esther, mi amiga Pucelana, que aun en la distancia ha estado a mi lado animándome y queriéndome igual que en los años compartidos en la facultad.

A todos los que aquí nombro y a los que haya podido olvidar, mil gracias por haber formado parte de esto, mil gracias por todo!!

Índice

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. Contexto del estudio.....	4
1.1.1. El almacenamiento de residuos radiactivos.....	4
1.1.2. El cemento: materiales constitutivos y proceso de hidratación.....	7
1.2. Estado del conocimiento.....	10
1.2.1. Cemento y radionucleidos.....	10
1.2.2. Fases CSH y radionucleidos.....	13
1.2.3. Compuesto orgánicos presentes en el cemento y radionucleidos.....	14
1.3. Objetivos del estudio.....	16
1.4. Organización de la memoria.....	17
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	19
2.1. Introducción.....	19
2.2. Determinación del coeficiente de distribución, K_d (ó R_d).....	20
2.3. Cinéticas e isothermas de adsorción.....	21
2.4. Aplicación al estudio del efecto de la complejación de ligandos orgánicos en la movilidad de radionucleidos: determinación de la estequiometría y constantes de complejación de los complejos formados.....	24
2.5. Solubilidad e hidrólisis de actínidos tri- y tetravalentes.....	28
3. MATERIALES.....	31
3.1. Muestras de hormigón y mortero.....	31

3.1.1.	Caracterización del hormigón y el mortero mediante DRX.....	33
3.1.2.	Caracterización del hormigón y el mortero mediante FT-IR.....	34
3.1.3.	Caracterización del hormigón y el mortero mediante SEM/EDX.....	35
3.2.	Agua en equilibrio de hormigón y mortero.....	38
3.3.	Fases CSH con relación Ca/Si 0,9 y 1,7.....	39
3.3.1.	Síntesis de las fases CSH.....	40
3.3.2.	Caracterización de las fases CSH mediante DRX.....	41
3.3.3.	Caracterización de las fases CSH mediante FT-IR.....	42
3.3.4.	Caracterización de las fases CSH mediante SEM/EDX.....	44
3.4.	Síntesis del ácido isosacarínico (ISA): obtención de Ca(ISA) ₂ y transformación en Na(ISA).....	46
3.4.1.	Síntesis de Ca(ISA) ₂	46
3.4.2.	Transformación de Ca(ISA) ₂ en Na(ISA).....	48
3.4.3.	Preparación de las soluciones de Na(ISA) en las aguas de equilibrio de hormigón, mortero y fases CSH 0,9 y 1,7.....	48
4.	SORCIÓN DE ¹³⁷Cs(I), ²³³U(IV), ⁶⁰Co(II) y ⁷⁵Se(IV) EN HORMIGÓN Y MORTERO.....	51
4.1.	Introducción.....	51
4.2.	Metodología.....	52
4.3.	Cinéticas de sorción de ¹³⁷ Cs(I), ²³³ U(IV), ⁶⁰ Co(II) y ⁷⁵ Se(IV) en hormigón y mortero.....	53
4.3.1.	Cinéticas de sorción de ¹³⁷ Cs(I) en hormigón y mortero.....	54
4.3.2.	Cinéticas de sorción de ²³³ U(IV) en hormigón y mortero.....	55
4.3.3.	Cinéticas de sorción de ⁶⁰ Co(II) en hormigón y mortero.....	57
4.3.4.	Cinéticas de sorción de ⁷⁵ Se(IV) en hormigón y mortero.....	58
4.4.	Isotermas de sorción de ¹³⁷ Cs(I), ²³³ U(IV), ⁶⁰ Co(II) y ⁷⁵ Se(IV) en hormigón y mortero.....	60

4.4.1. Isotermas de sorción de $^{137}\text{Cs(I)}$ en hormigón y mortero.....	60
4.4.2. Isotermas de sorción de $^{233}\text{U(IV)}$ en hormigón y mortero.....	61
4.4.3. Isotermas de sorción de $^{60}\text{Co(II)}$ en hormigón y mortero.....	62
4.4.4. Isotermas de sorción de $^{75}\text{Se(IV)}$ en hormigón y mortero.....	63
4.5. Conclusiones.....	64
5. SORCIÓN Y COMPLEJACIÓN DE $^{239}\text{Np(IV)}$ EN PRESENCIA DE ÁCIDO GLUCÓNICO.....	67
5.1. Introducción.....	67
5.2. Obtención (extracción) del ^{239}Np	69
5.3. Cinéticas y estudio del efecto de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ en la sorción de $^{228}\text{Th(IV)}$ y $^{239}\text{Np(IV)}$	70
5.4. Efecto de la relación S:L en la sorción de $^{239}\text{Np(IV)}$	73
5.5. Efecto de la complejación con gluconato en la sorción de $^{239}\text{Np(IV)}$ en ausencia de Ca: determinación de la estequiometría y las constantes de estabilidad de los complejos Np(IV)-GLU	75
5.5.1. Teoría sobre la determinación de la estequiometría y las constantes de estabilidad del complejo Np(IV)-GLU	75
5.5.2. Determinación experimental.....	76
5.6. Efecto de la complejación con gluconato en la sorción de $^{239}\text{Np(IV)}$ en presencia de Ca: determinación de la estequiometría y las constantes de estabilidad del complejo Ca-Np(IV)-GLU	80
5.7. Comparación con otros actínidos tetravalentes: LFER.....	86
5.8. Conclusiones.....	87
6. SORCIÓN DE $^{238}\text{Pu(IV)}$ Y $^{99}\text{Tc(IV)}$ EN HORMIGÓN, MORTERO Y FASES CSH. EFECTO DE LA PRESENCIA Y CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO ISOSACARÍNICO.....	89
6.1. Introducción.....	89
6.2. Metodología.....	92

6.3. Sorción de $^{238}\text{Pu(IV)}$ en hormigón, mortero y fases CSH.....	93
6.4. Sorción de $^{99}\text{Tc(IV)}$ en hormigón, mortero y fases CSH.....	95
6.5. Experimentos de sorción de $^{238}\text{Pu(IV)}$ en presencia de ISA.....	99
6.5.1. Sorción de $^{238}\text{Pu(IV)}$ en hormigón y mortero en presencia de ISA.....	99
6.5.2. Sorción de $^{238}\text{Pu(IV)}$ en fase CSH 1,7 en presencia de ISA.....	101
6.6. Experimentos de sorción de $^{99}\text{Tc(IV)}$ en presencia de ISA.....	102
6.6.1. Sorción de $^{99}\text{Tc(IV)}$ en hormigón y mortero en presencia de ISA.....	102
6.6.2. Sorción de $^{99}\text{Tc(IV)}$ en fase CSH 1,7 en presencia de ISA.....	103
6.7. Conclusiones.....	103

7. COMPLEJACIÓN DE Nd(III)/Cm(III) Y Np(IV) CON GLUCONATO

EN SOLUCIONES ALCALINAS DE NaCl Y CaCl₂.....	105
7.1. Introducción.....	105
7.2. Experimentos de solubilidad de Nd(OH) ₃ (am) en soluciones de NaCl/CaCl ₂ en presencia de gluconato.....	106
7.2.1. Metodología.....	106
7.2.2. Determinación de la concentración de gluconato, [GLU], en soluciones de Nd(III), en NaCl y CaCl ₂ , mediante TOC.....	107
7.2.3. Caracterización de los sólidos Nd(OH) ₃ y Nd ₂ O ₃	108
7.2.4. Resultados.....	109
7.3. Estudio de la complejación de Cm(III) con gluconato en soluciones de NaCl/CaCl ₂ mediante TRLFS.....	116
7.3.1. Metodología.....	116
7.3.2. Resultados.....	117
7.4. Solubilidad de NpO ₂ (am,hid) en soluciones de CaCl ₂ , y en presencia de gluconato.....	121
7.4.1. Metodología.....	121

7.4.2. Resultados.....	121
7.5. Conclusiones.....	125
8. CONCLUSIONES.....	127
BIBLIOGRAFÍA.....	131

Resumen

Resumen

El hormigón y el mortero son materiales usados habitualmente para la inmovilización de residuos radiactivos en los almacenamientos de baja y media actividad (RBMA). Estos materiales gobiernan las propiedades fisicoquímicas de dichos almacenamientos por largos periodos de tiempo y proporcionan al sistema condiciones alcalinas que favorecen la inmovilización de los radionucleidos al disminuir su solubilidad y dificultar la lixiviación de los radionucleidos retenidos mediante sorción.

Es importante tener en cuenta que en los almacenamientos de RBMA, existen, y en cantidades importantes, materiales orgánicos, tales como papel, plástico, algodón, tela o madera. Algunos de estos materiales, en condiciones alcalinas, se degradan, produciendo compuestos orgánicos estables que incrementan significativamente la solubilidad de los radionucleidos con los que forman complejos (o se complejan), lo cual produce un aumento en su movilidad. Entre los principales compuestos orgánicos que pueden presentarse están el ácido isosacarínico (ISA) y el ácido glucónico (GLU). El ISA es el principal producto de degradación de los materiales celulósicos incluidos en los residuos (papel, algodón, madera), y el GLU es un aditivo usado como plastificante en el proceso de hidratación del cemento.

En la actualidad no existe ningún dato experimental sobre la capacidad de sorción de los cementos utilizados en el almacenamiento español de El Cabril (Córdoba), ni sobre la influencia que la presencia y concentración de los ligandos orgánicos generados o incluidos junto a los residuos radiactivos, tienen sobre la movilidad de los radionucleidos en el ambiente hiperalcalino generado en estos cementos utilizados para estabilizar y acondicionar dichos residuos radiactivos.

En base a esta premisa, el objetivo general de este trabajo es estudiar la sorción / retención que presentan los hormigones y morteros típicos de una instalación de almacenamiento de residuos radiactivos, analizando su interacción con radionucleidos considerados de gran importancia en los residuos radiactivos ($^{238}\text{Pu(IV)}$, $^{99}\text{Tc(IV)}$, $^{137}\text{Cs(I)}$, $^{233}\text{U(VI)}$, $^{60}\text{Co(II)}$, y $^{75}\text{Se(IV)}$), aportando datos experimentales de sorción en las condiciones esperadas en estos almacenamientos. Dado que las fases CSH son las más importantes del cemento hidratado, tanto en volumen como en superficie específica, y se espera que tengan un papel relevante en los procesos de retención,

también se ha estudiado la sorción sobre ellas. Para ello se han sintetizado fases CSH con dos relaciones Ca/Si distintas (1,7 y 0,9), representando dos etapas en la evolución del cemento hidratado.

Sustancias orgánicas pueden adicionarse al cemento, para aumentar su plasticidad, como el ácido glucónico (GLU), o pueden generarse en los residuos, como el ácido isosacarínico (ISA). Los ligandos orgánicos forman complejos con los radionucleidos, produciendo un aumento de su solubilidad y por tanto de su movilidad.

Por ello, se ha estudiado el efecto que produce el ISA, en función de su concentración, sobre la movilidad de radionucleidos como el Pu(IV) y Tc(IV). Los ensayos han demostrado que a partir de concentraciones de ISA superiores a 10^{-6} M se produce un descenso muy acusado en la retención de dichos radionucleidos en hormigón, mortero y fases CSH. Esta disminución está relacionada con la formación de complejos estables Pu(IV)-ISA y Tc(IV)-ISA. La capacidad del hormigón, mortero y fases CSH para retener/adsorber Pu(IV) es muy alta, con valores de R_d superiores a $10^5 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Se ha estudiado el efecto del GLU en la adsorción de Np(IV), como representante de los actínidos tetravalentes, a diferentes condiciones de pH y concentración de Ca. Se ha comprobado que se forman complejos muy estables entre el neptunio y el GLU, disminuyendo la sorción de dicho radionucleido. Se ha evaluado la estequiometría (1:4:1) y obtenido el valor de la constante de estabilidad del complejo $\text{Np}(\text{OH})_4\text{GLU}^-$ formado ($\log \beta_{1,4,1}^0 = 3,19 \pm 0,21$). Estos valores de la constante de estabilidad podrán ser incluidos en las bases de datos termodinámicas.

Finalmente, se ha estudiado la solubilidad y especiación acuosa de Nd(III)/Cm(III) (como representantes u homólogos de actínidos trivalentes) y Np(IV), en presencia de GLU, y en sistemas salinos diluidos y concentrados de disoluciones de NaCl y CaCl_2 , evaluando la formación de los complejos Na/Ca-Nd(III) GLU y Ca-Np(IV)-GLU en condiciones alcalinas. También se ha estudiado la formación de complejos Cm(III)-GLU mediante TRIFS (Time-Resolved Laser Induced Fluorescence Spectroscopy).

Capítulo 1 – Introducción

Capítulo 1

Introducción

Esta Tesis se enmarca dentro de los estudios encaminados a analizar la seguridad de los almacenamientos de residuos radiactivos. En concreto, se desea aportar datos experimentales sobre la capacidad de los cementos (hormigones y morteros) para retener a los radionucleidos, ya que estos materiales se usan profusamente en estas instalaciones como barreras a la migración de los radionucleidos. Por ello, se ha seleccionado el hormigón y el mortero que se usan en el almacenamiento de residuos de media y baja actividad de El Cabril (Córdoba), materiales para los cuales no se dispone de datos experimentales. A partir de esta elección, y después de un análisis de la capacidad general de sorción/retención de radionucleidos por este material “real”, el estudio se ha focalizado sobre aspectos que se consideran de gran interés. En concreto, se ha estudiado la sorción sobre las fases mayoritarias de los cementos hidratados, las fases CSH (del inglés calcium silicate hydrated phases); la influencia sobre la sorción que origina la presencia de compuestos orgánicos, añadidos directamente en el residuo o producidos a partir de la degradación de otros materiales presentes. También se ha analizado el efecto de la presencia de ligandos orgánicos sobre la solubilidad y especiación acuosa de los radionucleidos en las condiciones experimentales más parecidas a las que realmente se esperan en un almacenamirnto, es decir altas concentraciones de calcio y fuerzas iónicas elevadas.

Para situar el contexto del estudio, de la forma más clara posible, en los siguientes apartados se describirá brevemente qué es un almacenamiento de residuos radiactivos y que características presenta, junto con una introducción al mundo del cemento, desde su fabricación hasta el fascinante y todavía en buena parte desconocido proceso de hidratación, describiendo la presencia esperada de fases sólidas y aguas intersticiales durante su evolución.

Este primer capítulo resume también el estado actual del conocimiento sobre los procesos de retención en materiales de cemento. Posteriormente, se presentan los objetivos concretos del estudio realizado y la organización de esta memoria.

1.1. CONTEXTO DEL ESTUDIO

1.1.1. EL ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIATIVOS

Los isótopos radiactivos forman parte de nuestra vida diaria. Se utilizan en la producción de energía eléctrica de origen nuclear, en medicina para la detección y curado de enfermedades, en investigación por su facilidad de detección, y también en múltiples aplicaciones en la industria, como la medida de densidades, espesores o la realización de procesos de control de calidad. Todas estas aplicaciones, y fundamentalmente las centrales nucleares, generan residuos. Estos residuos, por sus características radiactivas precisan de unas instalaciones especiales para su almacenamiento. En España, los residuos radiactivos de baja y media actividad se almacenan en la instalación de El Cabril (Córdoba), mientras que para los residuos de alta actividad está programada la construcción de un Almacenamiento Temporal Centralizado (ATC) en superficie.

La solución para proteger a las personas y al medio ambiente de las radiaciones que emiten los radionucleidos contenidos en los residuos radiactivos, consiste en aislarlos mediante la interposición de distintas barreras, de tal modo que, durante el período que permanezcan activos, que puede llegar a ser de miles de años, no lleguen a la biosfera, contaminando animales y plantas, y al ser humano a través de las cadenas tróficas.

Los residuos radiactivos se pueden clasificar en función de su estado físico (sólido, líquido y gaseoso), del tipo de radiación emitida (emisores α , β y γ), del periodo de semidesintegración (tiempo al cabo del cual su actividad se reduce a la mitad), de la actividad específica (actividad por unidad de masa de material radiactivo, Bq/g), o de su radiotoxicidad (peligrosidad desde el punto de vista biológico).

En España, desde el punto de vista de su gestión, los residuos radiactivos se clasifican generalmente en dos grandes grupos (Astudillo, 2001):

- Residuos de Baja y Media Actividad (RBMA), que son los que contienen isótopos radiactivos con periodos de semidesintegración iguales o inferiores a 30 años. Estos residuos se almacenan en el Almacén Centralizado de RBMA de El Cabril. Se trata de radionucleidos emisores beta-gamma, con un contenido en emisores alfa inferior a 0,37 GBq/g. Ejemplo de radionucleidos contenidos en los residuos de baja y media actividad son el ^{137}Cs y el ^{60}Co .

- Residuos de Alta Actividad (RAA), que contienen isótopos radiactivos con periodos de semidesintegración superiores a 30 años. Además, suelen ser emisores de calor y pueden estar activos durante miles o decenas de miles de años. El principal ejemplo de este tipo de residuos es el combustible gastado descargado de los reactores nucleares, que contiene los productos de fisión y los elementos transuránicos generados durante su quemado. Ejemplo de radionucleidos contenidos en los residuos de alta actividad son el uranio, el plutonio y el americio.

La gestión de ambos grupos requiere soluciones tecnológicas distintas. Para los RBMA su aislamiento y confinamiento debe asegurarse durante periodos de aproximadamente 300 años, tiempo establecido considerando que transcurridos 10 veces el período de semidesintegración la actividad habrá prácticamente desaparecido. Para los RAA la opción internacionalmente aceptada para su gestión final es el Almacenamiento Geológico Profundo (AGP), si bien, durante 60 a 100 años, se recogerán en un Almacén Temporal Centralizado (ATC) en superficie.

Actualmente, en la misma instalación de El Cabril, se ha preparado un área para albergar residuos de muy baja actividad (RBBA), que provienen del desmantelamiento de las instalaciones de las centrales nucleares. Se trata de volúmenes importantes de residuos pero con muy baja actividad.

Las instalaciones para mantener aislados los residuos de baja y media actividad son de tipo industrial y se construyen con materiales tecnológicos como el hormigón y el acero. El sistema de almacenamiento usado en El Cabril, Figura 1.1, consiste en la interposición de las siguientes barreras: en primer lugar, los residuos son acondicionados con mortero en el interior de bidones metálicos de 220 litros. A continuación dichos bidones son introducidos en contenedores de hormigón, con una capacidad de hasta 18 bidones. Una vez lleno el contenedor con los bidones, estos se inmovilizan dentro del mismo mediante mortero inyectado. Este bloque compacto se introduce en la celda de almacenamiento, que es una estructura de hormigón armado. Finalmente, al completar la celda de almacenamiento con 320 contenedores, se construye la losa superior de cierre con hormigón armado y se impermeabilizará, poniendo coberturas artificiales y naturales (polímeros, gravas, arcillas, etc.), para que se integre con el entorno. A partir de ese momento comenzará la fase de vigilancia y control del emplazamiento durante 300 años, contando con sistemas de control de

infiltraciones y lixiviados, permitiendo detectar fugas o filtraciones de agua (ENRESA, 2011).

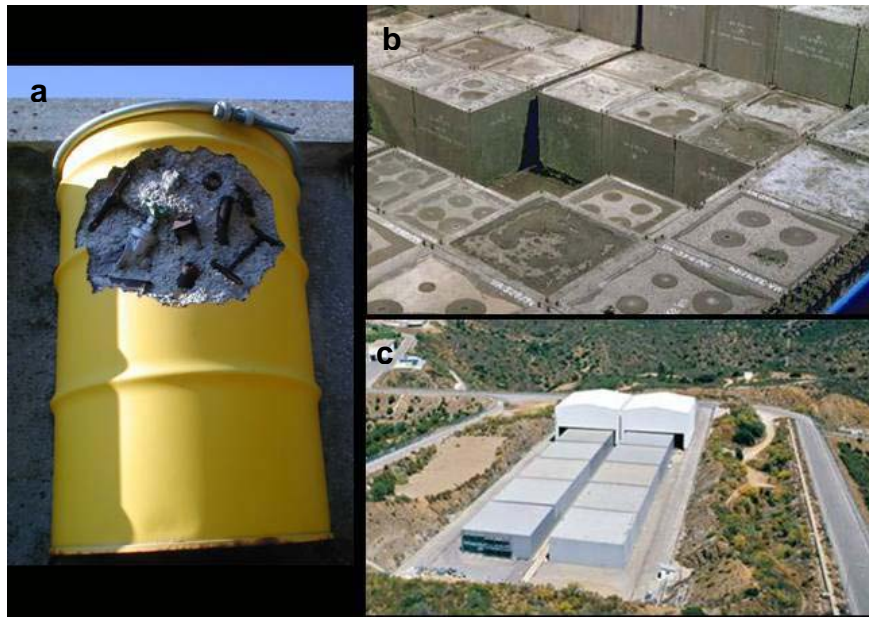


Figura 1.1. a) Bidón acondicionado con mortero. b) Contenedores de hormigón llenos de bidones y con mortero inyectado en una celda de almacenamiento. c) Instalación de El Cabril con celdas de almacenamiento completas (ENRESA).

El Almacenamiento Temporal Centralizado, ATC, es una instalación pasiva, concebida para el almacenamiento en seco, durante un periodo inicial de 60 años, del combustible gastado y residuos vitrificados de alta actividad. La estructura de este almacén temporal centralizado se basa en la utilización de la tecnología de bóvedas y naves de hormigón para almacenar estos residuos acondicionados (BOE, 2009). El blindaje principal de la instalación son sus paredes de hormigón, de aproximadamente 1,5 m de espesor.

Tanto en el ATC como en el almacenamiento de El Cabril, los materiales con base cemento, como el hormigón y el mortero, constituyen las barreras más importantes para retener a los radionucleidos. Se espera que estos materiales presenten una importante capacidad para retener radionucleidos, además de que generen un ambiente alcalino que provoca una disminución en la solubilidad de la mayoría de los radionucleidos, inmovilizándolos.

En la actualidad no hay datos experimentales de sorción de radionucleidos sobre estos materiales, obtenidos en condiciones geoquímicas relevantes, y estos son parámetros fundamentales para valorar la seguridad del almacenamiento.

1.1.2. EL CEMENTO: MATERIALES CONSTITUTIVOS Y PROCESO DE HIDRATACIÓN

Los materiales utilizados en los diferentes experimentos han sido hormigones y morteros producidos a partir de cemento Portland. El cemento Portland es un polvo finamente molido, compuesto principalmente por silicatos de calcio y en menor proporción por aluminatos de calcio, que mezclado con agua se combina, fragua y endurece, tanto al aire como bajo el agua. Las materias primas fundamentales son la caliza y marga, que aportan los óxidos de calcio, y las arcillas y pizarras, que aportan los silicatos y óxidos metálicos. Los compuestos molidos se calcinan a 1450 °C produciendo el clinker, que una vez molido se mezcla con yeso, el cual permite regular el tiempo de fraguado. La Tabla 1.1 presenta la composición media de un cemento Portland no hidratado.

Tabla 1.1. Composición media típica, fórmula química y nomenclatura de las fases de cemento Portland no hidratado (Taylor, 1997).

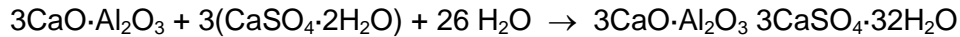
Nombre	Fórmula	Abreviatura	Porcentaje
Silicato tricálcico (alita)	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	50 – 70
Silicato dicálcico (belita)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	20 – 30
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	7 – 14
Ferroaluminato tetracálcico (celita)	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5 – 12
Sulfato cálcico hidratado (yeso)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CSH_2	3 – 4

Para que tengan lugar las reacciones químicas que conllevan que el cemento fragüe y se endurezca, es necesario mezclarlo con agua. Esta reacción es altamente exotérmica y mucho más compleja que la simple conversión de los compuestos anhidros a sus respectivas fases hidratadas, pues tanto la estructura como la composición evolucionan con el tiempo.

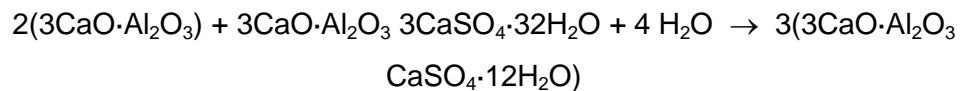
Las principales reacciones químicas que tienen lugar al hidratar el cemento Portland son:



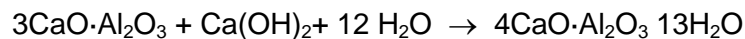
es decir, los silicatos tri y dicálcicos al hidratarse producen un silicato de calcio hidratado (gel de CSH) e hidróxido de calcio ó portlandita. El aluminato tricálcico al combinarse con yeso y agua produce trisulfoaluminato (AFt) ó etringita:



que, al reaccionar con más aluminato de calcio y agua, se convierte en monosulfoaluminato (AFm):



El aluminato tricálcico también puede reaccionar con el hidróxido de calcio y agua convirtiéndose en aluminato de calcio hidratado:



Siempre se trata de formas complejas y multifásicas, y a medida que evoluciona el proceso de hidratación unas fases se disuelven y dan paso a la precipitación de otras fases nuevas.

El gel CSH, que constituye entre el 50 y 70% de la masa del cemento, es el principal responsable de las propiedades de adherencia y de resistencia y durabilidad del mortero y hormigón, mientras que la portlandita, que representa aproximadamente el 20%, aporta el alto nivel alcalino.

Tanto la microestructura, como la composición de las fases del cemento hidratado, dependen de la cinética de hidratación y de las condiciones ambientales en las que se realiza el proceso, así como de la temperatura. El gel CSH es amorfo o pobremente cristalizado, mientras que la portlandita presenta cristales grandes, planos y/o hexagonales. La fase AFt presenta un elevado orden estructural y morfología en agujas, y la fase AFm una morfología en plaquetas hexagonales (F. Puertas, curso Química del Cemento 2011, CSIC).

Las fases CSH son una mezcla de diferentes especies hidratadas, cuya composición dependen de factores como la temperatura, pH, proporción Ca/Si y tiempo, entre otros. El CSH se caracteriza por tener una composición química variable ($x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$, donde x puede considerarse entre 0,7 y 2). La relación Ca/Si de las fases CSH, importante para definir la geoquímica del sistema, depende de muchos

factores, entre los que destacan la temperatura, la relación a/c, la existencia de impurezas, etc. Existe la tendencia de asimilar la existencia de determinadas fases cristalográficas en función de la relación Ca/Si del sistema. Así, la afwillita $[\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_6]$ se considera la fase más estable para relaciones Ca/Si > 2, mientras que la tobermorita $[\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ y la jennita $[\text{Ca}_9\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ se estabilizan a medida que la relación Ca/Si disminuye. Desde el punto de vista microestructural, el gel CSH es amorfo, tiene una estructura donde las partículas están en una disposición desordenada, que cambia a medida que la hidratación del cemento avanza, y está limitada por las propiedades de la superficie.

En los geles CSH sintetizados a partir de sales alcalinas de calcio y silicio, el producto que generalmente se forma es una versión imperfecta de la tobermorita 1,4 nm (Richardson, 2008).

Si al cemento hidratado se le añade arena se habla de mortero, y si también se le añade grava, de hormigón.

Durante el proceso de hidratación del cemento se forman muchas fases sólidas diferentes y esas fases están cambiando con el tiempo, por lo que las propiedades y composición del agua en equilibrio con el hormigón y mortero dependen de la evolución de dichas fases sólidas. Atkinson y Guppy (1989), distinguen 5 etapas distintas en el proceso de envejecimiento del cemento, (Figura 1.2). La etapa inicial (I) está dominada por la disolución de los hidróxidos solubles, NaOH y KOH. Debido a la lixiviación de estos hidróxidos, la fuerza iónica es elevada, y el pH tiene un valor aproximadamente de 13, siendo 12,5 el valor al final de la etapa. En la siguiente etapa (II) se produce la lixiviación de la portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ha disminuido la concentración de NaOH y KOH, y aumenta la de Ca^{2+} , manteniendo un valor de pH estable en torno a 12,5. La etapa III comienza cuando la portlandita está totalmente disuelta, y son las fases CSH las que controlan la química del agua de equilibrio, cuyo pH disminuye hasta valores de 10,5 – 10,3, y la relación Ca/Si de dichas fases CSH va disminuyendo desde 1,7 hasta 0,83, aproximadamente. El inicio de la etapa IV tiene lugar cuando la relación Ca/Si tiene el valor de 0,83, manteniéndose durante ese tiempo el pH constante a 10,5. Finalmente, en la etapa V (no incluida en la Figura 1.2), el cemento está totalmente degradado y desaparece por completo el gel CSH. Sus productos de degradación, SiO_2 y calcita, son los que controlan el pH, con valores de entre 8,2 y 8,3. (Berner, 1988; Atkinson y Guppy, 1989; Harris et al., 2002; Chen et al., 2004).

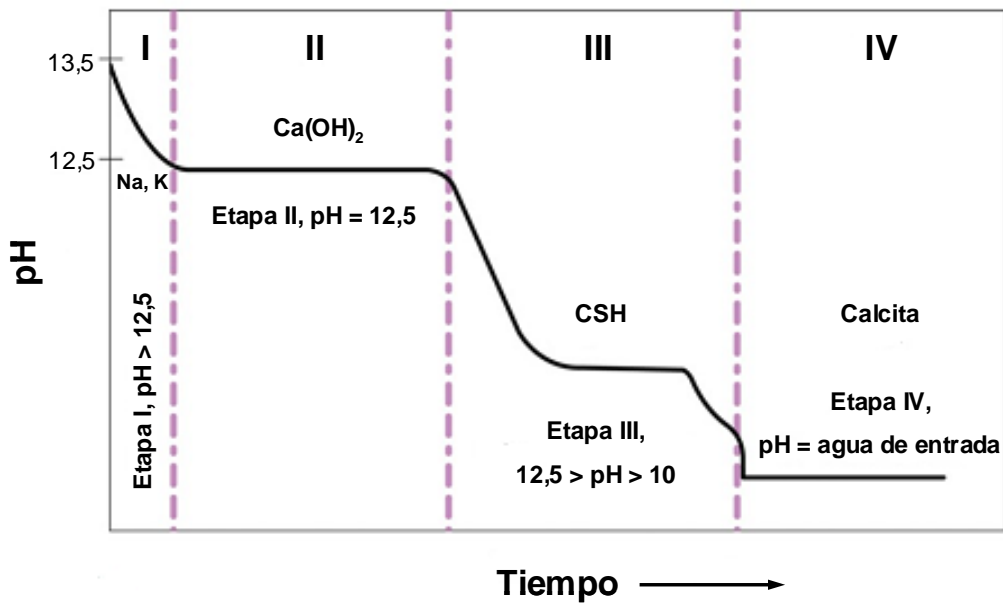


Figura 1.2. Evolución del valor del pH (a 25°C) del agua de poro de cemento en función de la etapa de degradación del cemento (modificada de Wang et al., 2009).

Por lo tanto, observando la evolución de este proceso, la portlandita y las fases CSH son los componentes del hormigón y mortero más relevantes en la evolución del cemento y de su agua en equilibrio.

La composición del agua de poro, para periodos de tiempo cortos, viene caracterizada por la disolución de los hidróxidos NaOH y KOH, y por su tendencia hacia el equilibrio con la portlandita, obteniendo valores de pH entre 12 y 13, (Bruno et al., 2002).

En cuanto al Eh, se supone de forma general que después del cierre de un almacenamiento de RBMA, el oxígeno presente en el mismo desaparecerá en, aproximadamente, unos 100 años, dando lugar a un agua de equilibrio en condiciones, aparte de alcalinas, también reductoras (Wersin et al., 2003). El potencial redox estará principalmente controlado por el par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

1.2. ESTADO DEL CONOCIMIENTO

1.2.1. CEMENTO Y RADIONUCLEIDOS

El estudio del comportamiento físico-químico de diversos radionucleidos bajo las condiciones hiperalcalinas que prevalecen en presencia de cementos es, actualmente, de un gran interés. Esto se debe a que el cemento es uno de los materiales con mayor

presencia en las instalaciones nucleares, ya sea en centrales nucleares, centros de almacenamiento de residuos de baja y media actividad (El Cabril en España, TFA en Francia o SFR en Suecia) o instalaciones de almacenamiento temporal centralizado (en Habog, Holanda, o el futuro ATC en España). Asimismo, el hormigón forma también parte del sistema de barreras de un almacenamiento geológico profundo (AGP), tanto en el concepto de almacenamiento en arcillas como en el de granitos. Esta presencia tan importante de materiales con base cemento, hormigones y morteros, en los almacenes de residuos radiactivos de baja y media actividad, ha provocado que se les denomine internacionalmente “almacenes de cemento” (Crossland y Vines, 2001).

La integridad de los bloques de cemento situados fuera del contacto con agua asegura la contención física de los radionucleidos de los residuos. La baja solubilidad que el ambiente hiperalcalino generado por el cemento ($\text{pH} > 13$) impone a la mayoría de los radionucleidos asegura la retención química (Aggarwal et al, 2000).

Hormigones y morteros se caracterizan por su baja permeabilidad, su elevada resistencia mecánica y sus propiedades químicas. Debido al carácter hiperalcalino de las aguas intersticiales de ambos materiales, aparte de la disminución en la solubilidad de algunos elementos radiactivos, ya mencionada, se producen transformaciones estructurales en otros materiales y por tanto cambios en sus propiedades. Durante la degradación del cemento, el pH del agua intersticial lixiviada puede alcanzar valores superiores a 13 que, con el tiempo, disminuyen hasta valores de 10 o inferiores. De este modo, la presencia de cemento determina unas características especiales en cuanto a la hiperalcalinidad y presencia de fases de composición variable. La influencia de estas características sobre la química y movilidad de los radionucleidos no ha sido objeto de muchos estudios hasta el momento y existe poco conocimiento al respecto.

La solubilidad y la sorción de un radionucleido son los factores claves que determinan la liberación del mismo al medioambiente, y son parámetros claves a estudiar para evaluar la seguridad de un almacenamiento de residuos.

Entre los estudios realizados sobre el comportamiento del cemento de hormigones y morteros, en el contexto de un almacenamiento de residuos radiactivos, destacan aquellos que analizan la degradación del cemento en contacto con aguas diluidas, similares a las aguas subterráneas de un repositorio en granito, por ejemplo Faucon et al. (1998), y estudios sobre el efecto del cemento en los almacenamientos de residuos

radiactivos de media y baja actividad (Ghattas et al., 1992; Seveque et al., 1992; Wilding, 1992; Sakr et al., 1997; Kronlöf, 2003; Sharp et al., 2003).

Plecas y Dimovic (2005), estudiaron la inmovilización de ^{137}Cs y ^{60}Co en matrices de hormigón, centrándose en la prevención del lixiviado de radionucleidos en una instalación de residuos de media y baja actividad.

Pointeau et al. (2008), estudiaron la sorción de radionucleidos aniónicos, como Cl^- , I^- , SeO_3^{2-} y CO_3^{2-} , en función de la degradación de la pasta de cemento. Los valores del coeficiente de distribución en función del pH, usado para definir el estado de degradación del cemento, aumentan siempre desde el estado inalterado ($\text{pH} = 13,3$) hasta la disolución de la portlandita, $\text{pH} = 12,6$, y entonces disminuye hasta $\text{pH} = 12$, coincidiendo con la decalcificación de las fases CSH. Este comportamiento parece estar correlacionado con la evolución de la concentración de calcio y es opuesto a la evolución de la concentración de sulfato en solución, con el que pueden competir. En presencia de distintas fases, distintos mecanismos pueden ser predominantes en la retención de los radionucleidos, con cinéticas completamente distintas. Antes de difundirse en el cemento, los radionucleidos empezarían a interaccionar con la superficie hidratada del cemento (posiblemente por adsorción). Esta adsorción se puede considerar como el primer paso de un camino de reacciones mucho más complejas en las que los radionucleidos pueden incorporarse en la estructura de las fases sólidas, formando soluciones sólidas o co-precipitados. Muchos elementos presentan, en determinadas condiciones, complejos hidróxidos ó hidroxocarbonatos, con solubilidades muy bajas que favorecerían la retención.

Un punto importante a tener en cuenta es que los procesos de adsorción y precipitación pueden ser competitivos y es complicado diferenciar la contribución de cada proceso. Un ión contaminante puede adsorberse específicamente, precipitar o co-precipitar con una o más fases del cemento, formar inclusiones o bien incorporarse en la estructura del cemento. También pueden ocurrir simultáneamente diferentes procesos.

Una práctica habitual de todas las agencias de residuos radiactivos para cuantificar la retención de radionucleidos sobre superficies sólidas es el uso de los coeficientes de distribución, R_d . Aunque un R_d no da información sobre los mecanismos de sorción y sólo facilita un valor en las condiciones específicas del ensayo. Pero, teniendo en consideración lo que dicen Schulthess y Key (1996): “La adherencia de los datos a una determinada ecuación no constituye una prueba inequívoca de que el mecanismo de

adsorción propuesto esté realmente ocurriendo. No obstante, establece una plataforma (en ocasiones temporal) que permite que el proceso de investigación científica continúe”, nos lleva a aceptar la utilización de los valores de R_d como vía a un proceso de investigación más detallado, donde la selección de valores de R_d esté respaldada por modelos cuantitativos de sorción que respondan a un concepto mecanicista del proceso más cercano a la realidad.

1.2.2. FASES CSH Y RADIONUCLEIDOS

Los geles de silicato cálcico hidratado, geles CSH, son los principales responsables de las propiedades adherentes y mecánico-resistentes de los materiales cementantes, confiriéndoles capacidad de retención, sin olvidar su contribución a los aspectos de durabilidad. Muchos trabajos de la literatura indican que las fases de mayor importancia para la retención de los radionucleidos son las fases CSH, (Tits et al., 2006; Aggarwal et al., 2000; Pointeau, 2000; Taylor, 1997), tanto por su mayor presencia como por su capacidad de adsorción, pues poseen una superficie específica muy elevada que propicia las reacciones químicas superficiales. La estructura exacta de las fases CSH todavía no se conoce. Su fórmula general corresponde a $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ con $0,7 < x < 1,8$. La relación Ca/Si de estas fases es un buen indicador del grado de evolución del cemento (Manzano et al., 2010; Mitchell et al., 2007).

Existe un consenso generalizado sobre la existencia, en las fases CSH, de una carga superficial dependiente del pH (Kulik y Kersten, 2001), que contribuiría a una distinta retención de radionucleidos en función de este parámetro. Sin embargo, Hong y Glasser (1999), determinaron que el coeficiente de distribución dependía también de la relación Ca/Si, a menor relación mayor capacidad de sorción.

Tits et al. (2003), estudiaron la interacción de Eu y Cm con las fases CSH a pH 13,3 utilizando técnicas convencionales de adsorción en batch y acompañadas por experimentos complementarios de TRLFS (Time-Resolved Laser Induced Fluorescence Spectroscopy). La cinética de adsorción fue rápida con una retención muy fuerte, de $(3 - 6)\cdot 10^5 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. Identificaron tres especies de Cm(III): un precipitado superficial de hidróxido de curio y dos especies fluorescentes adsorbidas. A partir de estos datos dedujeron que el número de moléculas de agua en la primera esfera de coordinación era dos, indicando que las especies se habían incorporado en la estructura del CSH. Los autores propusieron un modelo estructural basado en la

sustitución de los radionucleidos en dos tipos distintos de sitios en la estructura del CSH.

Baur y Jonhson (2003), estudiaron la sorción de Se(IV) y Se (VI) sobre etringita, AFm y fases CSH en sus aguas de equilibrio. Según los autores cuando el SeO_4^{2-} puede intercambiarse por el sulfato, como por ejemplo en caso del AFm, la sorción está más favorecida. Algo similar habían observado Ochs et al. (2002), con el selenio directamente en la pasta de cemento.

Tits et al. (2006), investigaron la sorción y co-precipitación de Sr^{2+} en fases CSH con distinta relación Ca/Si. La cinética fue siempre muy rápida, sólo varios días y encontraron que al aumentar el valor de la relación disminuye el coeficiente de distribución.

En el estudio de Aggarwal et al. (1990), se ponía de manifiesto que las fases CSH son prácticamente las únicas responsables de la retención del cesio en el cemento. Los autores observaron que había una buena correlación entre mayor/menor adsorción de cesio y la relación Ca/Si de las fases. Los autores encontraron una adsorción máxima ($50 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$) en el caso de CSH de relación 0,83, valor que coincide con la formación de la tobermorita (cristalina). También Pointeau (2000), encontró una clara relación entre la adsorción de cesio en CSH y la relación Ca/Si.

1.2.3. COMPUESTOS ORGÁNICOS PRESENTES EN EL CEMENTO Y RADIONUCLEIDOS

En las condiciones químicas que crea el cemento, y en presencia de radiación y actividad microbiana, los compuestos orgánicos, provenientes del papel, madera y tejidos de algodón, ampliamente presentes en los residuos radiactivos, se degradan. Los productos de degradación generados son compuestos orgánicos solubles capaces de formar complejos hidrosolubles con los radionucleidos. Estos complejos no se adsorben sobre el cemento por lo que su presencia facilita la migración de los radionucleidos, y por tanto aumentan el riesgo radiológico. Por consiguiente, la presencia de agentes orgánicos complejantes puede actuar en detrimento de la capacidad de adsorción de los radionucleidos, formando complejos orgánicos estables en solución. Es decir, los factores claves que aseguran la inmovilidad del residuo, se pueden ver alterados con el paso del tiempo y las condiciones ambientales del residuo.

Entre estos productos de degradación, el más importante es el ácido iso-sacarínico (ISA), generado por la degradación alcalina de la celulosa. Los ácidos diastereoisómeros α -isosacarínico (3-deoxi-2-hidroximetil-pentanoico, eritro-ISA) y β -isosacarínico (3-deoxi-2-hidroximetil-pentónico, treo-ISA), representan ~ el 80% del total del carbono orgánico disuelto. También se producen un gran número de ácidos alifáticos de cadena corta: ácido fórmico, acético, glicólico, etc., pero los porcentajes de estos ácidos son muy pequeños (Humphreys et al., 2009).

Diversos autores han estudiado la cinética de degradación de la celulosa, pero los resultados obtenidos no son todavía claros; así Pavasars et al. (2003), estiman entre 100 y 500 años el tiempo necesario para su completa degradación, mientras que Glaus y Van Loon (2008), lo alargan a entre 1000 y 5000 años. La concentración de ISA en el agua de poro del cemento dependerá de la concentración de celulosa presente, de su grado de degradación y de la porosidad del cemento.

Muchos estudios han mostrado que el ISA formado por la degradación alcalina de la celulosa tiene un efecto importante sobre la solubilidad y sorción de los radionucleidos en el cemento (Glaus y Van Loon, 2008; Bradbury y Sarott, 1995). En presencia de ISA la sorción de los radionucleidos disminuye y la solubilidad aumenta (Vercammen et al, 1999). Los compuestos orgánicos, y en concreto el ISA y el ácido glucónico (GLU), que se añade directamente a los cementos por su acción como plastificante, modifican significativamente la movilidad de los radionucleidos al actuar como ligandos de los mismos, al formar complejos estables, sobre todo, con actínidos (Sawyer y Kula, 1962; Baston et al., 1992; Rai et al., 1998; Wieland et al., 1998; Vercammen et al, 1999; Vercammen et al., 2001; Wieland et al., 2002; Felmy, 2004; Warwick et al., 2004; Tits et al., 2005; Allard y Ekberg, 2006; Zhang et al., 2006, Pointeau et al., 2008; Zhang et al, 2009; Rai et al., 2009), reduciendo la sorción del radionucleido en el material cementante (Bradbury y Sarott, 1995), y afectando a su solubilidad (Greenfield et al., 1997; Moreton, 1993; Moreton et al., 2000; Rai et al., 1998; Rai et al., 1999; Gaona et al., 2008; Colàs et al., 2011).

El análisis de sus efectos es fundamental para poder evaluar la seguridad de un almacenamiento de RBMA. Además, la estabilidad de los complejos formados, parece aumentar en presencia de Ca.

La concentración de ISA en el agua de poro del cemento dependerá de la concentración de celulosa presente, de su grado de degradación y de la porosidad del cemento. Estimaciones realizadas por Bradbury y Sarott (1995), prevén

concentraciones de ISA superiores a 0,1 M, hecho que podría tener gravísimas consecuencias sobre la retención de los RN. Sin embargo, Savage et al. (2000), calcularon, que la concentración de ISA sería de $\sim 10^{-4}$ M, y que podrían afectar principalmente a elementos como el Pu, Th, Am y Cm, y escasamente al Pa, U y Np.

Gaona et al. (2008), han publicado un trabajo de revisión muy completo sobre la formación de complejos entre ligandos orgánicos (ISA y ácido glucónico, GLU, usado como plastificante en algunos cementos) y actínidos tetravalentes (An(IV)), centrado en los estudios realizados para determinar las constantes termodinámicas de formación de complejos An(IV)-ISA y An(IV)-GLU. Greenfield et al. (1997), Vercammen et al. (2001), Rai et al. (2004), Warwick et al. (2004), Tits et al. (2005), han demostrado que los actínidos tetravalentes forman complejos estables con estas moléculas orgánicas, y por tanto su presencia en los residuos radiactivos puede aumentar varios órdenes de magnitud la movilidad de los actínidos.

La mayoría de los estudios publicados están centrados en el análisis de las interacciones radionucleido-ISA, pero son muy escasos los que tratan el sistema ISA-radionucleido-cemento, como el desarrollado en esta tesis.

Warwick et al. (2003), han estudiado la complejación de Ni(II) por ISA y GLU en función del pH, y encontraron, que a $\text{pH} < 7$ se forma Ni-GLU y Ni-ISA, a pH entre 7 y 10 se forman $\text{Ni}_2\text{GLU}(\text{OH})_3$ y $\text{Ni}_2\text{ISA}(\text{OH})_3$ y a $\text{pH} > 10$ los complejos $\text{Ni}_2\text{GLU}(\text{OH})_4$ y $\text{Ni}_2\text{ISA}(\text{OH})_4$. Las constantes de estabilidad de los complejos las midieron usando el método de Schubert (Schubert y Lindenbaum, 1985).

Allard y Ekberg (2006), estudiaron la complejación de Th(IV) con ISA mediante técnicas de extracción líquido-líquido.

Altas concentraciones en solución de ISA y GLU afectan significativamente a la sorción de radionucleidos. Tits et al. (2005), encuentran que el coeficiente de distribución del Eu(III) y Am(III) decrece significativamente para concentraciones de ISA superiores a 10^{-5} M o de 10^{-7} M de GLU, formándose complejos con una estequiometría 1:1. En el caso del Th(IV) la concentración crítica fue algo superior, y la estequiometría de los complejos Th(IV)-ISA-Ca y Th(IV)-GLU-Ca, 1:2:1.

1.3. OBJETIVOS DEL ESTUDIO

El objetivo general del estudio presentado en esta memoria es analizar la eficacia de morteros y hormigones como barrera de contención en un almacenamiento de

residuos radiactivos. Este conocimiento aportará datos sobre coeficientes de distribución, solubilidad, evolución geoquímica del sistema, etc., que podrán ser posteriormente utilizados en los códigos de evaluación del comportamiento necesarios para la realización de los estudios de seguridad de una instalación radiactiva. Dentro de este objetivo general se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Analizar la sorción, de radionucleidos críticos, en el hormigón y mortero empleado en el almacenamiento de residuos radiactivos de El Cabril (Córdoba).
- Analizar la capacidad de sorción de las fases CSH (silicatos de calcio hidratados) constitutivas de la pasta de cemento. Las fases CSH son las mayoritarias en el cemento hidratado, y la relación Ca/Si determina el estado de evolución del cemento. Se ha estudiado la sorción a dos relaciones Ca/Si.
- Evaluar la influencia en la sorción sobre hormigón, mortero y fases CSH, de la presencia y concentración del ácido isosacarínico (ISA), que es el principal producto de la degradación alcalina de los materiales celulósicos ampliamente presentes en los residuos radiactivos.
- Valorar, la influencia en la sorción de un superplastificante adicionado al cemento, el ácido glucónico (GLU). Este compuesto orgánico se añade para disminuir la relación agua/cemento, disminuyendo la porosidad y permeabilidad del cemento.
- Estudiar la solubilidad de actínidos tri- y tetravalentes en presencia de ligandos orgánicos, analizando la estabilidad de los complejos formados, en las condiciones alcalinas generadas por los materiales cementantes.

1.4. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA

La memoria se ha organizado en 8 capítulos, incluyendo la Introducción. A continuación se describe brevemente el contenido de cada uno de ellos:

En el Capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos de los fenómenos de sorción y solubilidad de radionucleidos. También se describen las interacciones que tienen lugar entre los radionucleidos en solución, los materiales cementantes estudiados, y los ligandos orgánicos considerados, detallando las distintas vías a seguir para evaluar dichas interacciones.

En el Capítulo 3 se describen los distintos materiales utilizados en este trabajo, incluyendo de forma detallada la preparación o síntesis de los mismos, así como la información obtenida de la caracterización de cada uno de ellos.

En el Capítulo 4 se presentan la metodología y los resultados de los ensayos de sorción, cinéticas e isotermas, de cesio, uranio, cobalto y selenio en hormigón y mortero, en las condiciones generadas por las aguas de equilibrio de dichos materiales. Se evalúa la retención de los radionucleidos seleccionados sobre ambos materiales en condiciones geoquímicas relevantes para un almacenamiento.

En el Capítulo 5 se presentan la metodología y los resultados de los ensayos destinados al estudio de la complejación del neptunio con GLU en condiciones hiperalcalinas y reductoras, en presencia y ausencia de Ca. Se detalla la formación de complejos entre el Np(IV) y el GLU en dichas condiciones, mediante una serie de experimentos de sorción en batch realizados a diferentes valores de pH y variando las concentraciones de GLU y calcio, utilizando, cuando ha sido posible, el método Schubert. Se incluyen la cinética de sorción y el efecto de la relación sólido/líquido en la sorción del neptunio. Se compara su comportamiento con el de otros actínidos tetravalentes ya estudiados previamente.

En el Capítulo 6 se presentan la metodología y los resultados de los ensayos de sorción, cinéticas e isotermas, de plutonio y tecnecio (en estado de valencia (IV)) en hormigón, mortero y fases CSH (a distintas relaciones Ca/Si), en ausencia y presencia del ligando orgánico ISA. Se evalúa el efecto que tiene el ISA en el comportamiento de sorción de los radionucleidos estudiados, así como la estabilidad de los complejos formados con el ISA en las condiciones alcalinas generadas por dichos materiales.

En el Capítulo 7 se presentan la metodología y los resultados de los ensayos realizados para estudiar la solubilidad y la especiación acuosa de los radionucleidos neodimio, curio y neptunio en presencia del ligando orgánico GLU, en soluciones de NaCl y CaCl₂, en condiciones de baja y alta fuerza iónica. Se determinan las condiciones en las que el GLU ha tenido efecto complejante con los radionucleidos estudiados, así como la estabilidad de dichos complejos formados.

En el Capítulo 8 se detallan las principales conclusiones obtenidas de los estudios realizados en esta Tesis.

Capítulo 2 – Fundamentos Teóricos

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1. INTRODUCCIÓN

En el contexto del comportamiento de los residuos, el límite de solubilidad nos proporciona la máxima concentración de radionucleido que podemos encontrar disuelta. Este valor, dependiendo del ambiente geoquímico, puede ser significativamente menor que su producto de solubilidad. En ausencia de sorción, la concentración total de un elemento en solución está controlada por procesos termodinámicos: el producto de solubilidad de la fase sólida que está en equilibrio con la solución y por las constantes de estabilidad de las especies acuosas relevantes. Algunos radionucleidos, como uranio (U), neptunio (Np), plutonio (Pu) ó tecnecio (Tc), utilizados en este trabajo, tienen una química acuosa muy compleja. Pueden formar un amplio rango de especies acuosas cuya estabilidad depende del pH, Eh y composición del agua. Por ejemplo, el Pu(IV) presenta una solubilidad significativamente más baja en condiciones fuertemente alcalinas que en condiciones neutras, ó el tecnecio, que en condiciones oxidantes (Tc(VII)) forma especies aniónicas solubles (TcO_4^-), en forma reducida Tc(IV) es significativamente poco soluble.

La sorción se define como el proceso por el cual un elemento disuelto, el contaminante o el radionucleido, pasa de la solución a la fase sólida, reduciendo su concentración en el líquido. La sorción de los radionucleidos sobre los materiales sólidos de las barreras que contienen a los residuos radiactivos, es un proceso fundamental que controla su migración, por esto es importante cuantificar y conocer los mecanismos que la producen.

Las interacciones que tienen lugar entre los radionucleidos en solución y las superficies minerales dependen, tanto de las características químicas del radionucleido, como de su solubilidad y especiación química, de las propiedades físicas del medio sólido y de las propiedades químicas del líquido. Por tanto, la sorción recoge un amplísimo conjunto de procesos, que son función de las condiciones ambientales o geoquímicas del medio.

2.2. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DISTRIBUCIÓN, K_d (ó R_d)

Uno de los parámetros más utilizados para describir y/o cuantificar la capacidad de sorción de un material es el coeficiente de distribución, K_d . El K_d describe el estado de equilibrio de un sistema mediante la relación de concentraciones de un elemento adsorbido en la fase sólida y la que permanece en solución, es decir:

$$K_d = \left(\frac{\text{Concentración sobre el sólido}}{\text{Concentración en el líquido}} \right) = \left(\frac{\frac{\text{masa del elemento sobre el sólido}}{\text{masa del sólido}}}{\frac{\text{masa del elemento en el líquido}}{\text{volumen del líquido}}} \right) \quad (2.1)$$

El concepto de K_d implica un modelo de sorción lineal, $S = C \cdot K_d$, donde S es la concentración de la especie adsorbida en la fase sólida, y C es la concentración de la especie en la fase líquida. Esto supone que se cumplan ciertas condiciones, siendo las más importantes que el número de sitios de sorción disponibles en la superficie del sólido sea infinito, que todas las partes de la superficie del adsorbente tengan igual afinidad por las diferentes especies químicas de adsorbato, y que la reacción de sorción sea rápida y reversible.

Cuando no es seguro si las implicaciones teóricas del K_d se cumplen (equilibrio o linealidad de la adsorción) en vez de K_d , se habla de R_d , parámetro que, de todas formas, está definido numéricamente cómo el K_d (2.1).

La sorción de un contaminante en un sólido determinado queda cuantificada por el R_d . En el laboratorio, este coeficiente de distribución se obtiene mediante ensayos que evalúan el reparto del “contaminante” entre el sólido y el líquido, y el R_d se calcula mediante la ecuación:

$$R_d = \left(\frac{C_0 - C}{C} \right) \cdot \left(\frac{V}{m} \right) \quad (2.2)$$

donde C_0 y C son la concentración inicial y final del radionucleido, V es el volumen de la suspensión (mL) y m es la masa del sólido (g), por lo que el R_d tiene unidades, en este caso de $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$.

En algunas ocasiones el radionucleido también se adsorbe sobre las paredes del tubo donde se realiza el ensayo, por lo que siempre hay que controlarlo y realizar la corrección. Si además tenemos en cuenta que en el laboratorio lo que realmente

determinamos es la actividad del radionucleido medida en cuentas por minuto (cpm), que es proporcional a su concentración, la ecuación (2.2) queda de la siguiente forma:

$$R_d = \left(\frac{A_{inic} - A_{bote/tubo} - A_{eq}}{A_{eq}} \right) \cdot \left(\frac{V}{m} \right) \quad (2.3)$$

donde A_{inic} es la actividad del radionucleido añadida inicialmente al sistema ($\text{cpm} \cdot \text{mL}^{-1}$), A_{eq} es la actividad del radionucleido en solución en el equilibrio ($\text{cpm} \cdot \text{mL}^{-1}$), $A_{bote/tubo}$ es la actividad del radionucleido adsorbida en el tubo de centrifuga o en el bote ($\text{cpm} \cdot \text{mL}^{-1}$), V es el volumen de la muestra (mL), y m es la masa de sólido en la muestra.

2.3. CINÉTICAS E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Desde el punto de vista de un almacenamiento de residuos radiactivos, la adsorción constituye un importante proceso de retardo en la movilidad de los radionucleidos. Los procesos de adsorción más importantes son el intercambio iónico y la complejación superficial. La adsorción de los radionucleidos sobre los materiales no es siempre un proceso instantáneo, sino que se precisa de un determinado tiempo de contacto entre los radionucleidos y el sólido cuya superficie está expuesta a la fase acuosa hasta alcanzar un equilibrio. Por este motivo, las cinéticas de adsorción tienen como objetivo determinar en qué momento se alcanza ese equilibrio en el sistema sólido-solución-radionucleido. El equilibrio se establece cuando la cantidad de radionucleido adsorbida permanece constante, es decir, cuando el coeficiente de distribución medido, R_d , es un valor constante. Con todos los radionucleidos con los que se ha trabajado en esta Tesis se han realizado cinéticas de sorción.

El proceso de adsorción puede ser descrito desde dos puntos de vista. El primer enfoque es empírico, representando la sorción mediante isotermas, las cuales describen la relación entre las concentraciones de contaminante adsorbido y disuelto. El segundo enfoque consiste en describir la adsorción usando modelización termodinámica. La aproximación empírica más sencilla es asumir que la relación de contaminante adsorbido ó disuelto es constante e independiente de la concentración del radionucleido en el sistema. Esto se denomina sorción lineal, siendo una aproximación valida, siempre y cuando la concentración de radionucleido disuelto sea significativamente menor que la concentración de sitios de adsorción. En este caso, la

relación entre la concentración de radionucleido adsorbido y disuelto está definida por el coeficiente de distribución K_d .

La relación entre la concentración de radionucleido en la fase sólida y la concentración de radionucleido disuelto en la fase líquida se presenta gráficamente en la Figura 2.1. Esta figura describe, esquemáticamente, las tres zonas que, por lo general, se observan en una isoterma de sorción, incluyendo fenómenos que no se incluyen dentro del concepto de adsorción, como son la co-precipitación superficial ó la precipitación. Hay una primera zona dónde es válido el concepto de K_d , o sorción lineal; una segunda zona dónde la sorción es dependiente de la concentración; y una zona final dónde, o se ha alcanzado la capacidad máxima de sorción del sólido y por tanto su concentración permanece constante, o se alcanza el límite de solubilidad y se produce la precipitación.

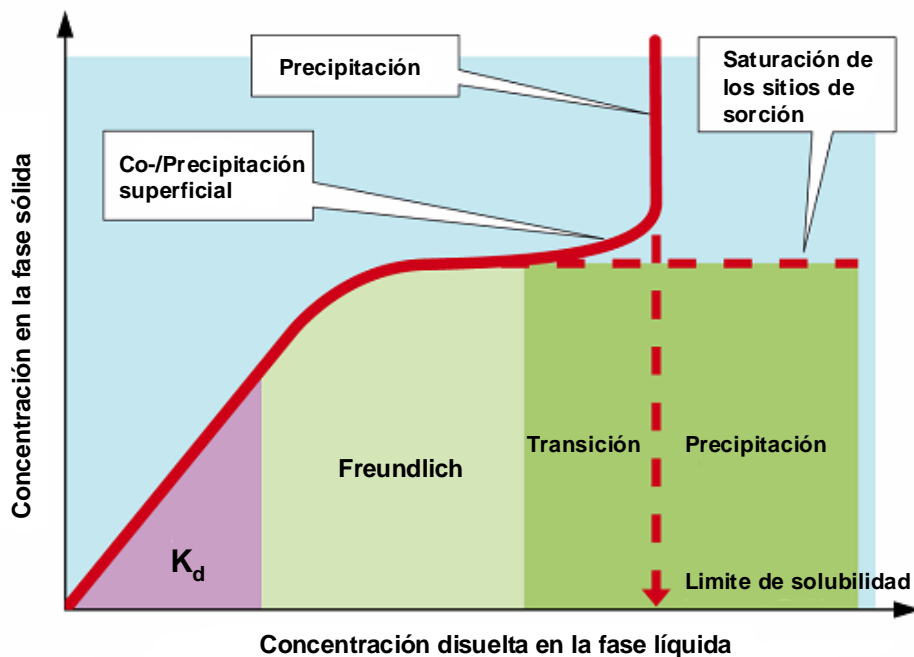


Figura 2.1. Isotherma modelo, que describe la relación entre las concentraciones de radionucleido en solución y en la fase sólida, poniendo de manifiesto el efecto de la precipitación y la saturación (NDA Report, 2010).

Se han desarrollado otras aproximaciones empíricas, tales como las isothermas de Freundlich o Langmuir. Estas isothermas representan empíricamente la dependencia de la concentración en la sorción y la capacidad máxima de sorción respectivamente.

Existen muchos tipos de isothermas, pero las más utilizadas en estudios de sorción son las isothermas de Freundlich y de Langmuir (Figura 2.2).

La isoterma de Freundlich fue una de las primeras y tal vez por ello es la más usada en los estudios de sorción. Su ecuación general es de la forma:

$$S = kC^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

donde:

S es la concentración adsorbida en la fase sólida ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)

C es la concentración que permanece en solución ($\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$)

k y n son constantes, con $n \geq 1$

Para el caso de $n = 1$, k es equivalente a la relación lineal con la que se define el coeficiente de distribución K_d . La isoterma de Freundlich, asume que la capacidad de adsorción de la superficie del sólido es ilimitada, aproximación aceptable para elementos en concentración traza.

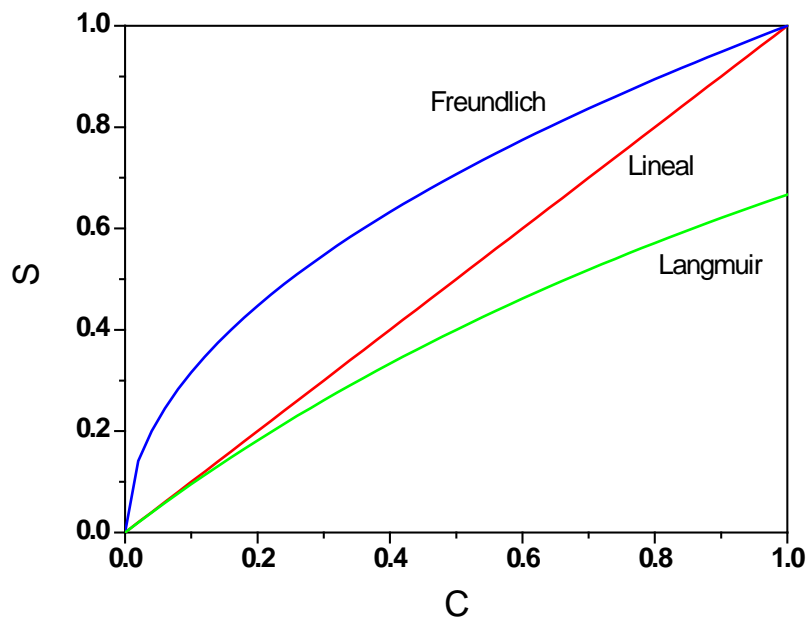


Figura 2.2. Representación de una isoterma lineal junto con las isotermas de Freundlich y Langmuir.

La isoterma de Langmuir fue desarrollada originalmente en 1918 para describir la adsorción de gases sobre superficies sólidas, pero todavía se usa frecuentemente para expresar la adsorción de contaminantes. Contrariamente a la isoterma de Freundlich, la isoterma de Langmuir reconoce la capacidad finita de adsorción del sólido. Su ecuación general es:

$$S = \frac{kbC}{1 + kC} \quad (2.5)$$

donde:

S es la concentración de la especie adsorbida ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)

C es la concentración de la especie en solución ($\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$)

k es la constante relacionada con la energía de enlace del ión adsorbido sobre la superficie ($\text{mL}\cdot\text{mol}^{-1}$)

b es la capacidad máxima de adsorción de la superficie ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)

2.4. APLICACIÓN AL ESTUDIO DEL EFECTO DE LA COMPLEJACIÓN DE LIGANDOS ORGÁNICOS EN LA MOVILIDAD DE RADIONUCLEIDOS: DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA Y CONSTANTES DE COMPLEJACIÓN DE LOS COMPLEJOS FORMADOS

En presencia de ligandos orgánicos, los radionucleidos pueden formar complejos con ellos, disminuyendo la capacidad del sólido para retenerlos, aumentando su concentración en solución, y por tanto, su movilidad. La concentración del radionucleido en solución aumenta por la competencia que se crea entre el ligando complejante y los sitios de adsorción por el radionucleido.

Esa disminución en la sorción causada por la formación del complejo en la fase líquida puede relacionarse directamente con la estequiometría y la constante de estabilidad de dicho complejo. La estequiometría y las constantes de estabilidad de los complejos que se forman entre los radionucleidos y los ligandos orgánicos en condiciones alcalinas han sido determinadas, cuando ha sido posible, siguiendo el método denominado Schubert (Schubert y Lindenbaum, 1952; Vercammen et al., 2001; Warwick et al., 2003; Tits et al., 2005). Este método está basado en el análisis del efecto de concentraciones crecientes del ligando orgánico sobre la sorción del metal/radionucleido en la fase sólida. Este método se puede aplicar solo cuando:

1. El sistema químico esté en equilibrio.
2. La sorción del radionucleido en la fase sólida sea lineal y reversible.
3. Ni el ligando orgánico libre en disolución ni el complejo metal/radionucleido-ligando formado se adsorban en la fase sólida.

Basándose en trabajos previos donde se aplicó este método (Vercammen et al., 2001; Tits et al., 2005), se pueden proponer dos reacciones generales de complejación, particularizadas a ambientes de cemento y contemplando la presencia, o no, de calcio:



en ausencia de Ca, y



en presencia de Ca.

M es el radionucleido estudiado, L es el ligando complejante elegido para el estudio, y H^+ se corresponde a los protones que participan en estas reacciones de complejación.

Estas reacciones (2.6) y (2.7), se pueden reescribir en función de los grupos OH, es decir:



en ausencia de Ca, y



en presencia de Ca.

Así, las constantes de complejación termodinámicas, asociadas a las reacciones descritas anteriormente, pueden escribirse como sigue a continuación:

$$\beta = \frac{[M(OH)_m(L)_n^{Y-}]}{[M^{Z+}] \cdot [L^{Y-}]^n \cdot [OH^-]^m} \quad (2.10)$$

y

$$\beta_{Ca} = \frac{[M(OH)_mCa_k(L)_n]}{[M^{Z+}] \cdot [L^{Y-}]^n \cdot [OH^-]^m \cdot [Ca^{2+}]^k} \quad (2.11)$$

donde [] indica concentración.

Considerando la formación de un complejo M-L ó Ca-M-L, la expresión de R_d puede reformularse para la presencia de ligandos orgánicos tal y como se puede ver en las siguientes ecuaciones:

$$\log R_d = \log R_d^0 - \log \left(1 + \frac{\beta}{A} \cdot [L^{y-}]_{\text{libre}}^n \right) \quad (2.12)$$

y

$$\log R_d = \log R_d^0 - \log \left(1 + \frac{\beta_{Ca} \cdot [Ca^{2+}]^k}{A} \cdot [L^{y-}]_{\text{libre}}^n \right) \quad (2.13)$$

donde R_d^0 es el coeficiente de distribución medido en ausencia del ligando orgánico, $[L^{y-}]_{\text{libre}}$ y $[Ca^{2+}]$ son las concentraciones de ligando y calcio libres en solución, respectivamente, n y k son el número de moléculas de ligando orgánico y de átomos de Ca, respectivamente, que participan en la reacción de complejación para formar el complejo, A es el coeficiente de reacción lateral para la hidrólisis del radionucleido en estudio:

$$A = 1 + \frac{\beta_{M(OH)_m}}{[H^+]^m} \quad (2.14)$$

Siendo $\beta_{M(OH)_m}$ la constante de estabilidad condicional de la reacción de hidrólisis del radionucleido:



Para cada serie de experimentos individuales en este trabajo, A es constante puesto que el pH y la fuerza iónica (I) son constantes.

Por último, las ecuaciones (2.12) y (2.13) pueden reordenarse para obtener una relación lineal con respecto al $\log [L^{y-}]$:

$$\log \left(\frac{R_d^0}{R_d} - 1 \right) = \log \left(\frac{\beta}{A} \right) + n \cdot \log [L^{y-}]_{\text{libre}} \quad (2.16)$$

$$\log \left(\frac{R_d^0}{R_d} - 1 \right) = \log \left(\frac{\beta_{Ca} \cdot [Ca^{2+}]^k}{A} \right) + n \cdot \log [L^{y-}]_{\text{libre}} \quad (2.17)$$

donde:

$$\beta = \frac{{}^*\beta}{[H^+]^m} \quad (2.18)$$

y

$$\beta_{Ca} = \frac{{}^*\beta_{Ca}}{[H^+]^m} \quad (2.19)$$

Para la determinación de la estequiometría y las constantes de estabilidad de los complejos formados, los pasos seguidos en este trabajo han sido:

1º- Determinación del número de moléculas de ligando que está formando el complejo mediante el ajuste de los datos experimentales. Ese número es n , que es la pendiente de la gráfica de ajuste de los datos experimentales en la zona donde el R_d depende de la concentración de ligando (ecuaciones 2.16 y 2.17).

2º- Con el valor de n como un número entero, se vuelven a ajustar los resultados experimentales con las ecuaciones (2.12) y (2.13) ó (2.16) y (2.17), obteniendo ya la primera constante condicional, que aplicando el log a las ecuaciones (2.18) y (2.19), es igual a:

$$\log \beta = \log {}^*\beta - m \log [H^+] \quad (2.20)$$

ó

$$\log \beta_{Ca} = \log {}^*\beta_{Ca} - m \log [H^+] \quad (2.21)$$

Estas constantes se obtienen en función de los grupos OH^- . Las constantes de estabilidad de las reacciones en las que participan H^+ , se definen con “*”.

3º- Se representa el $\log \beta$ obtenido a diferentes valores de pH frente a $-\log [H^+]$ para determinar m , que es el número de protones que participan en la reacción de complejación.

4º- Una vez que se conoce el valor de m , se calcula la constante condicional real a la fuerza iónica de trabajo, I , $\log {}^*\beta$ ó $\log {}^*\beta_{Ca}$ (en función de los protones, H^+).

5º- Finalmente, aplicando la ecuación de Davies (ecuación (2.22) ó ecuación (2.23)), se obtiene la constante condicional a $I = 0$, $\log {}^*\beta^0$ ó $\log {}^*\beta_{Ca}^0$.

La ecuación de Davies para los experimentos en ausencia de Ca, quedaría tal y como sigue:

$$\log \beta^0 = \log \beta(I) - 0.5102 \cdot \Delta z^2 \cdot \left(\frac{I^{0.5}}{1 + I^{0.5}} - 0.3I \right) \quad (2.22)$$

y para los experimentos en presencia de Ca:

$$\log \beta_{Ca}^0 = \log \beta_{Ca}(I) - 0.5102 \cdot \Delta z^2 \cdot \left(\frac{I^{0.5}}{1 + I^{0.5}} - 0.3I \right) \quad (2.23)$$

Donde Δz^2 es el balance de cargas en la reacción correspondiente, e I es la fuerza iónica de la solución del sistema en estudio.

2.5. SOLUBILIDAD E HIDRÓLISIS DE ACTÍNIDOS TRI- Y TETRAVALENTES

En ausencia de sorción, la concentración total de un elemento en solución en el equilibrio está controlada por procesos termodinámicos. La concentración disuelta ("límite de solubilidad") está determinada por una combinación del producto de solubilidad de la fase sólida que está en equilibrio con la solución, y por las constantes de estabilidad para las especies acuosas más relevantes.

La solubilidad e hidrólisis de actínidos trivalentes, An(III), está ampliamente tratada en diferentes publicaciones recogidas en la revisión de datos termodinámicos de la NEA (Silva et al., 1995; Lemire et al., 2001; Guillaumont et al., 2003; Neck et al., 2009). En ausencia de carbonatos, silicatos ó fosfatos, la fase sólida limitante en la solubilidad de esta especie es el hidróxido de An(III):



Siendo, por lo tanto, la constante de formación a dilución infinita:

$$^*K_{s,0}^0 = [\text{An}^{3+}] \cdot \gamma_{\text{An}^{3+}} ([\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+})^{-3} (a_w)^3 \quad (2.25)$$

A pH entre 5 y 13, en soluciones de NaCl y NaClO₄, solamente se espera la formación de especies mononucleares hidrolizadas, del tipo $\text{An}(\text{OH})_n^{3-n}$, donde $n = 1-3$:



Con:

$$^*\beta_{1n}^0 = [\text{An}(\text{OH})_n] \cdot \gamma_{\text{An}(\text{OH})_n} ([\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+})^n ([\text{An}^{3+}] \gamma_{\text{An}^{3+}})^{-1} (a_w)^{-n} \quad (2.27)$$

en donde $^*K_{s,0}^0$ y $^*\beta_{1n}^0$ son las constantes de equilibrio a fuerza iónica cero, $I = 0$, $[i]$ es la concentración del ión, γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i , a_w es la actividad del agua.

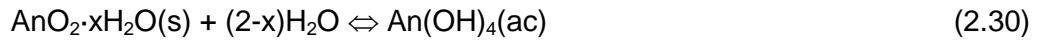
En cuanto a los actínidos tetravalentes, Neck y Kim (2001), estudiaron la solubilidad e hidrólisis de los mismos. Siguiendo lo publicado por estos autores, el producto de solubilidad a dilución infinita de $\text{AnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se refiere al equilibrio de disolución



con

$$^*K_{s,0}^0 = [\text{An}^{4+}] \cdot \gamma_{\text{An}^{4+}} ([\text{OH}^{4-}] \cdot \gamma_{\text{OH}^{4-}})^4 (a_w)^{(x-2)} \quad (2.29)$$

El soluciones neutrales y alcalinas, que son características de sistemas cementantes o salinos, $\text{An}(\text{OH})_4(\text{ac})$ es la especie acuosa predominante (Neck y Kim, 2001). La ecuación de equilibrio se puede escribir como sigue:



y la solubilidad viene dada por la constante

$$^*\beta_{14}^0 = [\text{An}(\text{OH})_4(\text{ac})] \cdot \gamma_{\text{An}(\text{OH})_4} (a_w)^{(x-2)} \quad (2.31)$$

en donde $^*K_{s,0}^0$ y $^*\beta_{14}^0$ son las constantes de equilibrio a fuerza iónica cero, $I = 0$, $[i]$ es la concentración del ión, γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i , a_w es la actividad del agua.

Estas constantes deben estar siempre referidas a un estado estándar, en el cual la fuerza iónica sea igual a cero y el coeficiente de actividad sea igual a la unidad (Grenthe y Wanner, 1985). Existen diversas teorías de interacción específica de iones para la extrapolación a fuerza iónica cero, como la de Davies, válida para sistemas con fuerza iónicas bajas. Para sistemas con fuerzas iónicas más elevadas, se utiliza la teoría de Pitzer (Pitzer, 1991) ó la teoría de interacción específica de iones (SIT)

(Ciavatta, 1980; Grenthe et al., 1992; Silva et al., 1995), que surgen debido a la necesidad de determinar los coeficientes de actividad iónica en soluciones electrolíticas a elevadas concentraciones. Ambas teorías incluyen parámetros ó propiedades específicas de los iones y tienen en cuenta los coeficientes de interacción entre los diversos iones presentes en solución.

Una gran parte de los experimentos de solubilidad realizados en este trabajo consideran la evolución de una curva de solubilidad para An(III) o An(IV) respecto al valor de pH. Tal y como se describe en Altmair et al. (2003), el valor de pH medido en ensayos de soluciones diluidas, para los cuales el coeficiente de actividad iónica individual γ_{H^+} puede calcularse con las ecuaciones de Debye-Hückel, esta relacionado con la actividad de H^+ , a_{H^+} , mediante la siguiente ecuación:

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log m_{H^+} - \log \gamma_{H^+} \quad (2.32)$$

Sin embargo, en soluciones salinas de fuerza iónica, I , superior a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, la medida del valor del pH (pH_{exp}) es un valor operacional aparente (Felmy et al., 1991; Fanghänel et al., 1996), el cual está relacionado con la concentración molal mediante la siguiente ecuación:

$$-\log m_{H^+} = pH_{\text{exp}} + A \quad (2.33)$$

con

$$A = \log \gamma_{H^+} + \Delta E_j \cdot (F/RT \ln 10) \quad (2.34)$$

Donde F , R y T son la constante de Faraday, la constante de los gases, y la temperatura (en Kelvin), respectivamente. El parámetro A incluye el coeficiente de actividad individual γ_{H^+} y una contribución ΔE_j de la variación del potencial de unión del líquido E_j al medir las disoluciones diluidas tamponadoras de pH para calibración y soluciones salinas de ensayos. Para un sistema de electrodo de pH, electrolito de unión y temperatura dados, A depende sólo de la composición y de la concentración de la solución del experimento. Los valores de A pueden ser determinados experimentalmente, y el resultado expresado empíricamente a través de funciones polinomiales. Las funciones polinomiales definidas en Altmair et al. (2003), para NaCl y CaCl_2 han sido consideradas en este trabajo para el cálculo de $-\log m_{H^+}$.

Capítulo 3 – Materiales

Capítulo 3

Materiales

En este capítulo se describen las muestras sólidas utilizadas en la experimentación: el hormigón y el mortero, y las fases CSH que se han sintetizado. También se incluyen los resultados de su caracterización. Posteriormente se detalla el proceso de obtención y la composición química de las aguas en equilibrio con todos los materiales sólidos: hormigón, mortero y fases CSH, utilizadas en sus respectivos ensayos. Se incluye también la síntesis y caracterización del ácido isosacarínico (ISA) utilizado en los ensayos de complejación con Pu(IV) y Tc(IV).

3.1. MUESTRAS DE HORMIGÓN Y MORTERO

Las muestras de hormigón y mortero utilizadas en esta Tesis provienen de probetas fabricadas en El Cabril. El mortero se utiliza principalmente para acondicionar los residuos y el sellado de contenedores, mientras que el hormigón se usa en la construcción de los contenedores y las celdas de almacenamiento.

Para el hormigón se usó cemento CEM I 42.5 R/SR (cemento tipo Portland con resistencia a la compresión de 42.5 N/mm² después de 28 días de fraguado, con alta resistencia inicial (R), y resistente a sulfatos (SR)), usado en la fabricación de contenedores y denominado CE-2a. Para el mortero se usó cemento CEM IV / B 32.5 SR/BC (cemento puzolánico con resistencia a la compresión de 32.5 N/mm² después de 28 días de fraguado, resistente a sulfatos (SR) y bajo calor de hidratación (BC)).

En la Tabla 3.1 se detalla la composición del hormigón y mortero utilizados en este estudio. En la Tabla 3.1, también se puede observar la existencia de los productos Melcret 222 y Rheobuild 1000 que son superplastificantes que permiten una reducción de agua superior al 20%) y la confección de hormigones/morteros líquidos. Son suministrados por la compañía BASF.

Tabla 3.1. Composición del hormigón y el mortero usados en El Cabril (expresado en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) (ENRESA, comunicación personal).

Material	Hormigón CE-2a	Mortero
Cemento I-42.5 R/SR	400	-
Cemento IV-B-32.5 SR/BC	-	708,3
Arena 0-2 mm	353	1239
Arena 0-4 mm	484	-
Arena (grava) 4-16 mm	1023	-
Plastificante Melcret 222 (litros)	6.5	-
Aditivo Rheobuild 1000 (litros)	-	8,5
Agua / Cemento	0,45	0,4

La Figura 3.1 muestra el aspecto macroscópico del hormigón (izquierda) y el mortero (derecha). El hormigón se observa como un conjunto heterométrico de granos unido por la pasta de cemento y con morfologías predominantemente angulosas en los áridos. El mortero presenta un conjunto homométrico de granos entre la pasta de cemento, también con morfologías mayoritariamente angulosas en la arena. La densidad media del hormigón fue $2,46 \pm 0,09 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, mientras que la del mortero resultó de $1,93 \pm 0,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

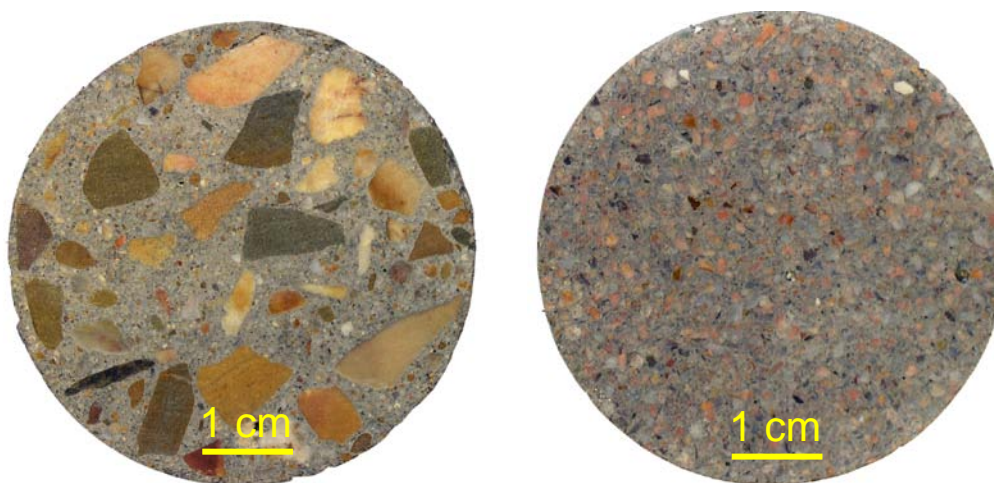


Figura 3.1. Aspecto macroscópico de las muestras de hormigón (izquierda) y mortero (derecha) usadas en este trabajo.

El mortero y el hormigón se han molido, en mortero de ágata, a tamaño $< 1 \text{ mm}$ para su utilización en los experimentos de sorción.

Mediante análisis BET (siglas de sus autores: Brunauer, Emmett, Teller), se han obtenido los valores de superficie específica de las muestras de hormigón, $2.66 \pm 0.04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, y mortero, $9.20 \pm 0.05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

3.1.1. CARACTERIZACIÓN DEL HORMIGÓN Y EL MORTERO MEDIANTE DRX

El análisis mediante difracción de rayos X (DRX) se realizó utilizando un difractómetro Philips X'Pert-MPD con un anticátodo de Cu-K α , a 45 kV y 40 mA. Los espectros con la muestra en polvo se obtuvieron usando un tamaño de paso de 0,04 a una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$ en el rango de 2° a 80° . Previamente las muestras se molieron en un mortero de ágata hasta un tamaño menor de 63 μm .

Los resultados obtenidos para el mortero y hormigón se muestran en la Figura 3.2. Ambos materiales presentan como fases principales cuarzo (Qz: 3,34 Å, 2,24 Å, 1,82 Å), portlandita (Ca(OH)_2 : 4,92 Å, 2,63 Å, 1,92 Å), etringita (Et, 9,75 Å, 3,88 Å) y los geles CSH.

El hormigón tiene mayor cantidad de cuarzo que el mortero, mientras que el mortero tiene una mayor cantidad de etringita y geles CSH.

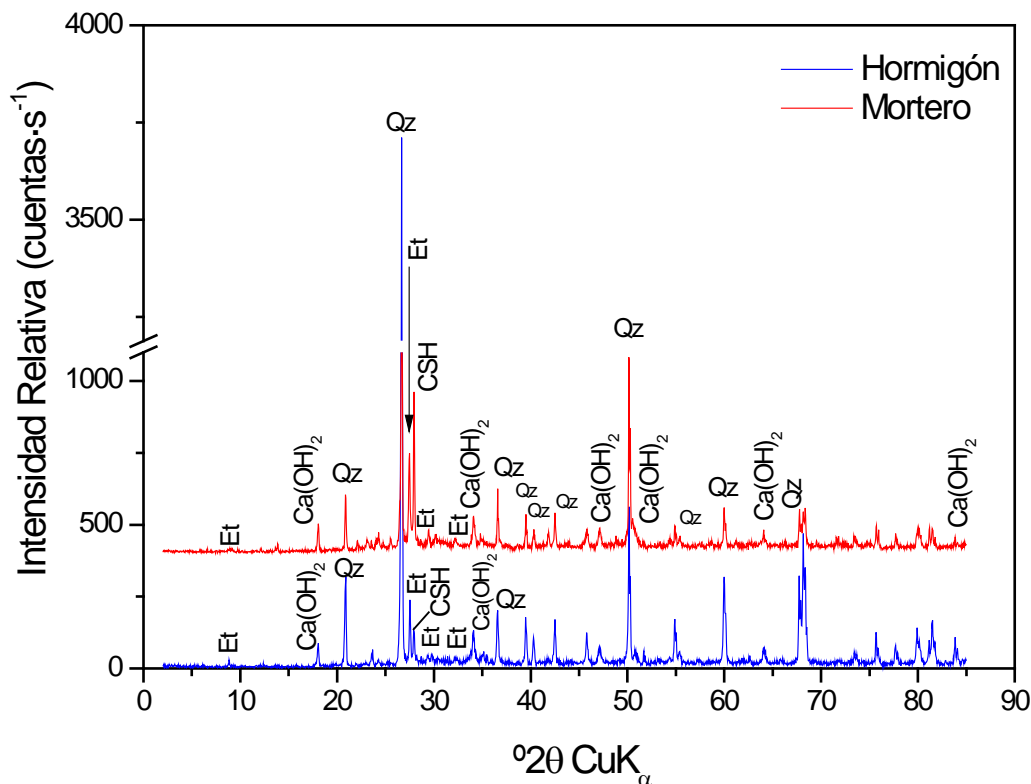


Figura 3.2. Espectros de difracción de rayos X de las muestras de hormigón y mortero.

3.1.2. CARACTERIZACIÓN DEL HORMIGÓN Y EL MORTERO MEDIANTE FT-IR

El espectro de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF ó FT-IR) se obtuvo en la región del IR medio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) con un espectrofotómetro Nicolet 6700 con detector DTGS KBr (resolución 4 cm^{-1} , 32 scans), mediante la técnica de transmisión en condiciones ambientales de laboratorio. Dos miligramos de muestra micronizada se dispersaron en 200 mg de KBr, y la mezcla fue compactada en una prensa para la obtención de un disco sólido y transparente.

Los espectros de FT-IR de las muestras de mortero y hormigón se presentan en la Figura 3.3. Las bandas observadas se corresponden con los principales productos de la hidratación del cemento: geles CSH y portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). La presencia de portlandita se comprueba por la frecuencia vibracional de tensión de los grupos O-H localizada a 3642 cm^{-1} . Los geles CSH presentan una banda característica principal, situada a 970 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de tensión de los grupos Si-O, así como una serie de bandas correspondientes a las frecuencias vibracionales de los enlaces Si-O-Si localizadas en los intervalos entre $525\text{-}546 \text{ cm}^{-1}$ y entre $457\text{-}464 \text{ cm}^{-1}$ (Ping Yu et al., 1999).

La banda principal asociada con vibraciones de tensión Si-O-Si está localizada a 1011 cm^{-1} en el hormigón y a 1036 cm^{-1} en el mortero, y se corresponden con las vibraciones tensionales de los grupos SiO_4 fundamentalmente del cuarzo. La presencia de la frecuencia típica de los geles CSH a 965 cm^{-1} no está bien definida debido a su solapamiento con esta banda principal tan ancha.

En el hormigón se observa el doblete típico de la vibración de deformación Si-O del cuarzo a 798 cm^{-1} y 778 cm^{-1} , junto con el resto de vibraciones pertenecientes al cuarzo situadas a 1082 cm^{-1} , 693 cm^{-1} y 460 cm^{-1} . Estas bandas aparecen también en el mortero pero con menor intensidad.

También se observan las bandas de vibración características de las moléculas de agua de hidratación asociadas a los geles CSH: a 3430 cm^{-1} , que es debida a las vibraciones de tensión de los grupos (H-O-H); y en torno a 1643 cm^{-1} , que se corresponde con la vibración de flexión o de deformación.

Por lo tanto, se puede afirmar que el hormigón y el mortero contienen las principales fases que cabe esperar en un cemento hidratado. Estos resultados concuerdan con lo obtenido mediante DRX.

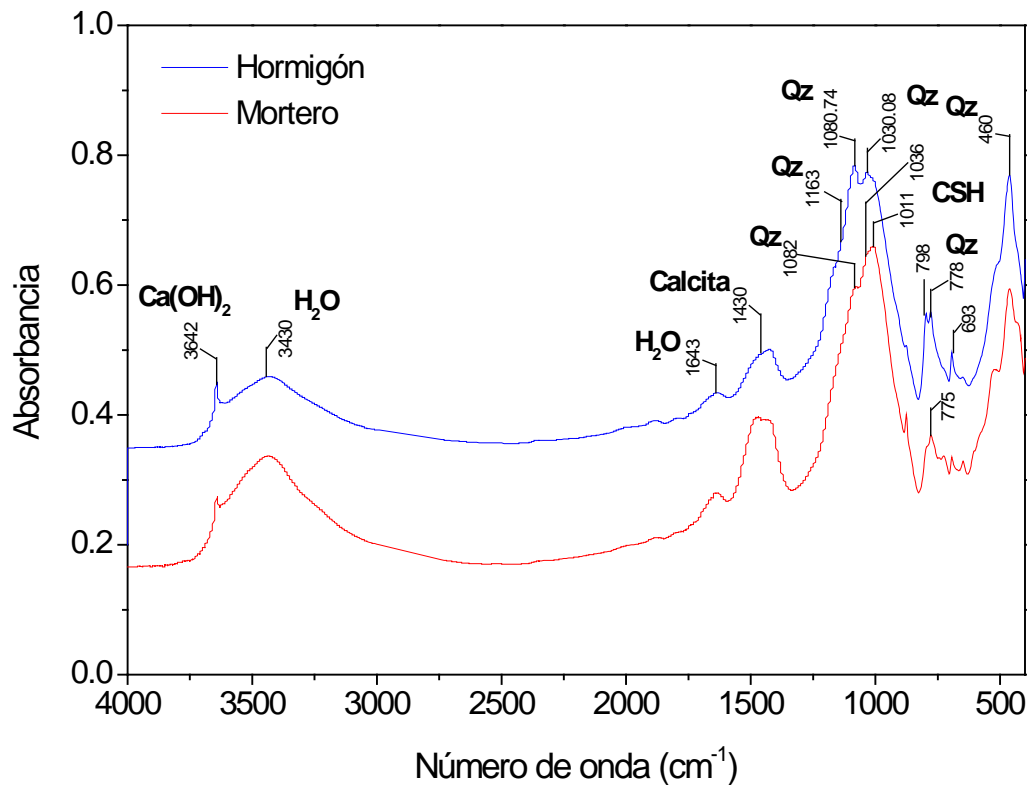


Figura 3.3. Espectros FTIR de las muestras de hormigón y mortero.

3.1.3. CARACTERIZACIÓN DEL HORMIGÓN Y EL MORTERO MEDIANTE SEM/EDX

Las muestras de hormigón y mortero se han analizado también mediante microscopía electrónica de barrido. Las muestras, en polvo, fueron depositadas en una cinta de carbono, sobre un portamuestras, y cubiertas con una capa de grafito de 100 Å, para proporcionarle efectos conductores y evitar efectos de la carga durante la radiación del haz. Las muestras fueron analizadas mediante SEM – EDX utilizando un microscopio Zeiss EVO LS 15, a 20 KeV.

La Figura 3.4 presenta un análisis de área de la muestra de hormigón, pudiendo observar la heterogeneidad tan característica de estos materiales. También se realizaron análisis puntuales en la muestra con objeto de identificar fases.

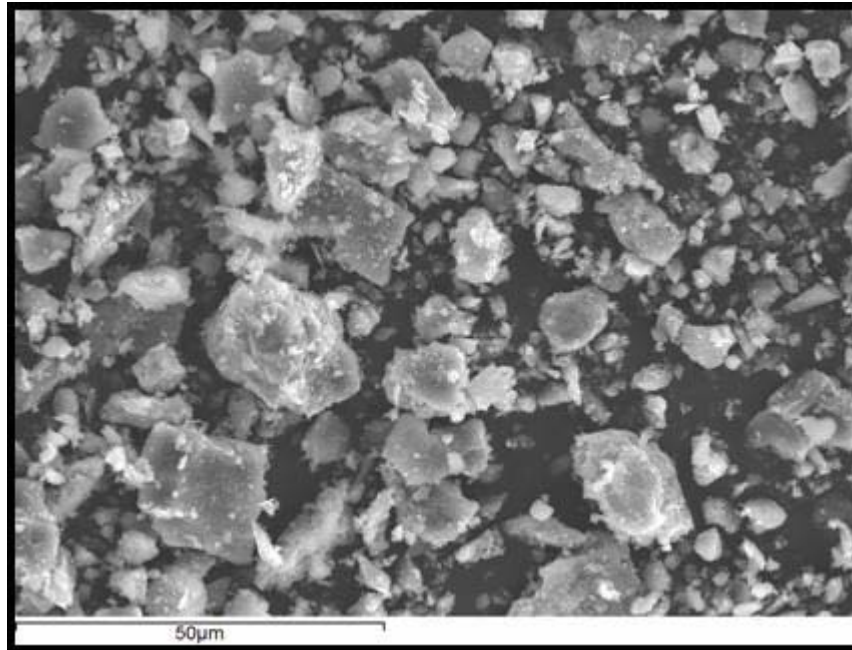


Figura 3.4. Imagen de área de la muestra de hormigón.

Como ejemplo, la Figura 3.5 presenta un análisis puntual de la muestra de hormigón. El análisis elemental realizado mediante EDX en el punto indicado por la flecha, se puede apreciar la presencia de etringita (morfología fibrosa) y fases CSH. La imagen muestra una morfología mixta entre acicular y fibrosa, pudiendo deberse a la mezcla de fase CSH y etringita que crecen conjuntamente con morfologías parecidas. El espectro de EDX sugiere la presencia de ambos componentes del cemento hidratado, ya que hay calcio, silicio, azufre y aluminio.

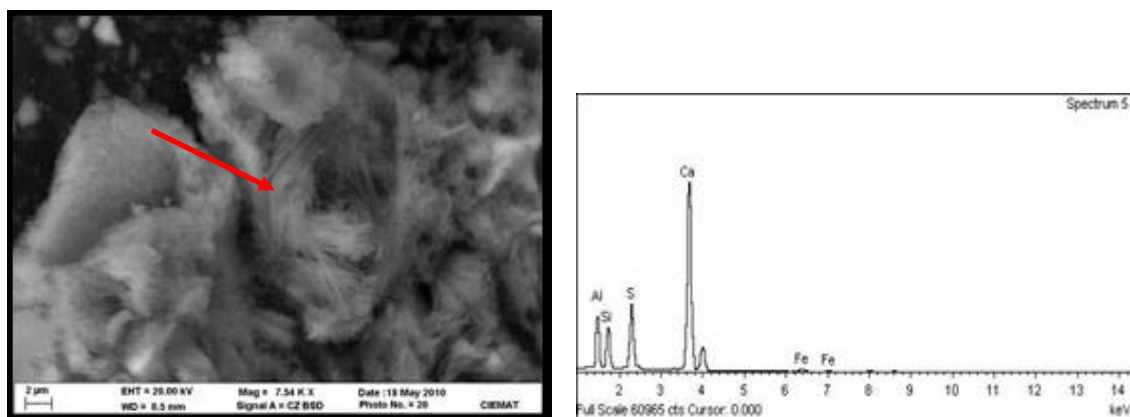


Figura 3.5. Imagen y análisis de etringita y fase CSH en muestra de hormigón.

En la Figura 3.6 se presenta una imagen general de la muestra de mortero. El mortero está fabricado con CEM-IV, el cuál contiene cenizas volantes. En la imagen pueden observarse partículas esféricas, que por su morfología y composición, SiO_2 y Al_2O_3 , se corresponden con cenizas volantes.

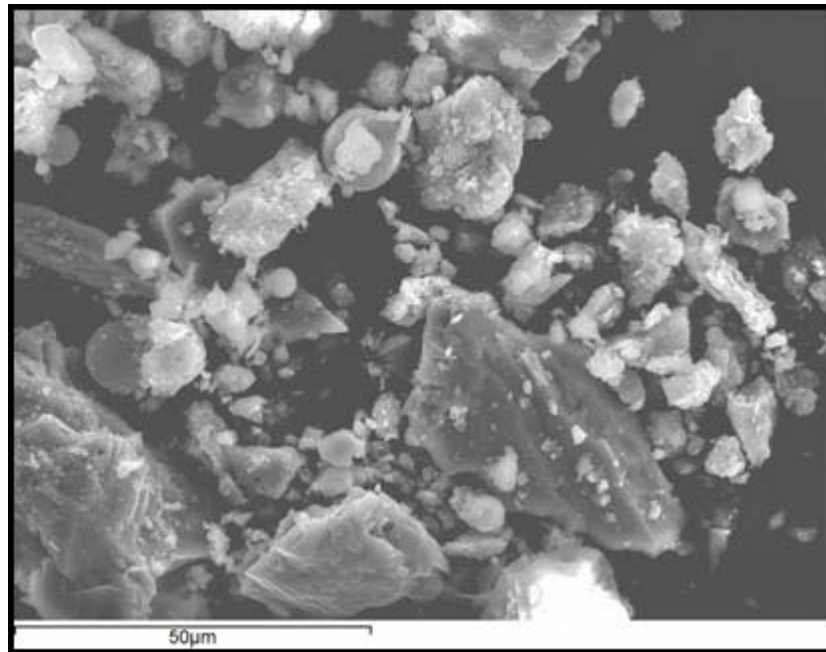


Figura 3.6. Imagen de área de la muestra de mortero.

En la Figura 3.7, se puede observar el detalle de las cenizas volantes, que se encuentran tanto libres como incrustadas y que están presentes en el cemento del mortero como aditivo. Sobre la esfera de ceniza volante de la imagen de la derecha, se pueden observar filamentos de etringita.

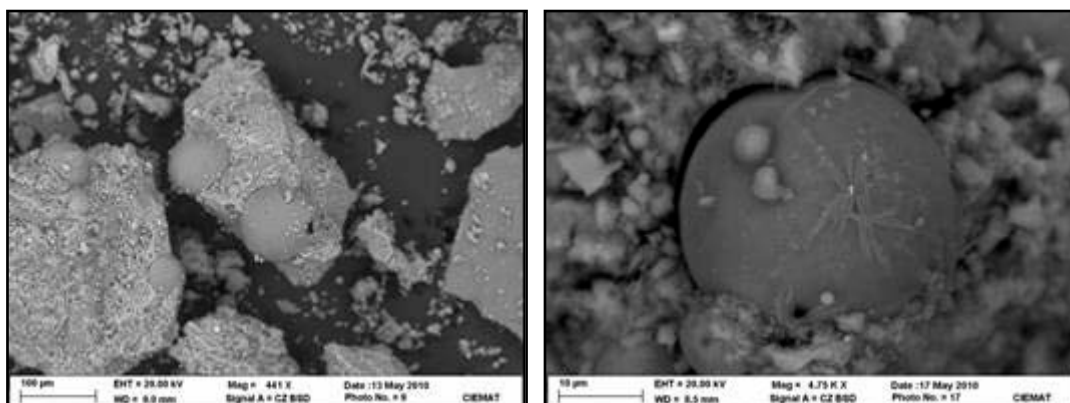


Figura 3.7. Imagen y análisis de cenizas volantes, de forma esférica, en muestra de mortero.

En otra imagen de la muestra de mortero (imagen A de la Figura 3.8) se encontró una zona que podría corresponderse, por su morfología, con fases CSH. En el detalle de la imagen (cuadrado rojo) se observan cristales en forma acicular, que crecen a partir de un núcleo. El análisis EDX, cuyo espectro está incluido en la Figura 3.8, muestra la presencia de etringita, con un elevado contenido en calcio y silicio, aluminio en menor proporción, y azufre, hierro y potasio en cantidades muy pequeñas.

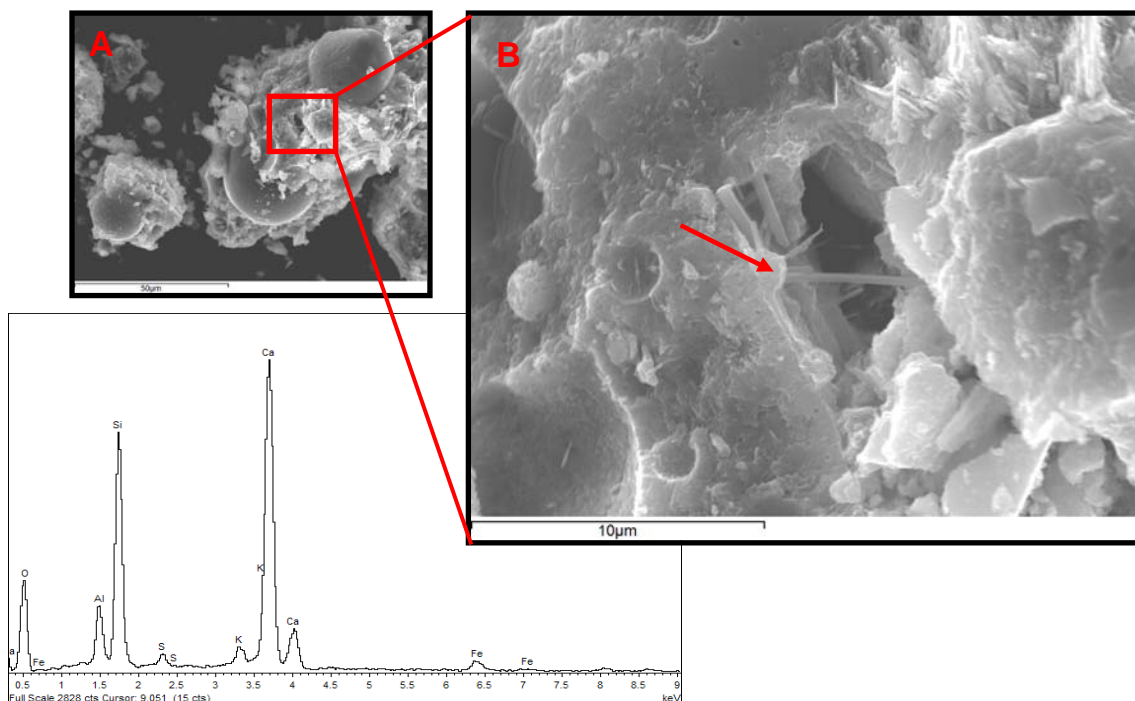


Figura 3.8. Imagen de muestra de mortero con cenizas volantes (A), e imagen en detalle de etringita (B).

3.2. AGUA EN EQUILIBRIO DE HORMIGÓN Y MORTERO

El agua en equilibrio se ha preparado en el interior de una cámara anóxica bajo atmósfera de N_2 , (O_2 y $CO_2 < 5\text{ppm}$) y a temperatura ambiente ($23 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$). Para cada material se obtuvo su agua sintética poniendo en contacto agua Milli-Q previamente llevada a ebullición, para minimizar su contenido en CO_2 , con hormigón y mortero, molidos y tamizados a tamaño $< 1\text{ mm}$ (paso del tamiz ASTM nº 18), a una relación S:L de 1:50 (la misma relación utilizada posteriormente en los experimentos de adsorción). Las mezclas se mantuvieron en agitación constante para asegurar un buen contacto entre el sólido y la disolución y la homogeneidad en el sistema, y se controló periódicamente la evolución de la conductividad eléctrica, el Eh y el pH. Cuando los valores fueron constantes, aproximadamente después de un mes, se

consideró que el agua estaba en equilibrio, se filtró a través de un filtro de 0,22 μm , y se almacenó para su uso en los ensayos. Los valores finales de los parámetros medidos se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Valores finales de pH, conductividad y Eh del agua en equilibrio de hormigón y mortero.

	pH	Conductividad (mS/cm)	Eh (mV)
Hormigón	12,45	5,8	-170
Mortero	12,26	3,7	-140

La composición química del agua en equilibrio con ambos materiales se presenta en la Tabla 3.3. También, y mediante la técnica de Espectrometría de correlación fotónica (CPS), se comprobó que ninguna de las aguas en equilibrio presentaba coloides.

Tabla 3.3. Análisis químico de las aguas de equilibrio ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Elemento	Hormigón	Mortero
Na^+	$1,82\cdot 10^{-4}$	$3,12\cdot 10^{-4}$
K^+	$9,26\cdot 10^{-4}$	$1,68\cdot 10^{-3}$
Ca^{2+}	$1,20\cdot 10^{-2}$	$7,24\cdot 10^{-3}$
Al^{3+}	$1,22\cdot 10^{-5}$	$1,16\cdot 10^{-4}$
Cl^-	$3,86\cdot 10^{-4}$	$3,07\cdot 10^{-4}$
NH_4^+	$3,10\cdot 10^{-5}$	$9,10\cdot 10^{-4}$
SO_4^{2-}	$1,46\cdot 10^{-4}$	$8,86\cdot 10^{-5}$
SiO_2	$2,03\cdot 10^{-5}$	$5,84\cdot 10^{-5}$

3.3. FASES CSH CON RELACIÓN Ca/Si 0,9 Y 1,7

El principal producto de la hidratación del cemento, tanto en volumen como en capacidad de retención es el gel de silicato cálcico hidratado (CSH). Para los trabajos experimentales que se han llevado a cabo en este trabajo, se ha sintetizado gel CSH con dos relaciones Ca/Si diferentes, 1,7 y 0,9, que representan dos estados diferentes en la evolución del cemento.

3.3.1. SÍNTESIS DE LAS FASES CSH

La síntesis de las fases CSH se llevó a cabo dentro de una caja guantes con atmósfera de N_2 (O_2 y $CO_2 < 5\text{ppm}$), puesto que el gel CSH reacciona fácilmente con el CO_2 atmosférico, carbonatándose. La metodología seguida, denominada método de reacción directa, ha sido la descrita en Pointeau (2000). Los geles CSH fueron preparados mediante la mezcla de óxido de calcio, CaO (Merck), y sílice, SiO_2 (humo de sílice, 99.8%, Aerosil 300 Degussa) con agua desionizada y desgasificada, en una relación S:L de $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Las cantidades adecuadas de reactivos se añadieron al volumen necesario de agua. La mezcla se mantuvo en agitación hasta que el valor del pH de la solución se mantuvo constante, aproximadamente un mes. Esta agua se consideró el agua en equilibrio entre la fase sólida y la solución. Posteriormente, la fase sólida se separó mediante filtración (filtros de $0,22\text{ }\mu\text{m}$ de Millipore).

Las fases líquidas fueron almacenadas, siempre dentro de la cámara anóxica, en botes oscuros de polietileno de alta densidad (HDPE). Las fases sólidas se secaron en desecadores, a temperatura ambiente (para evitar la cristalización de las fases CSH (Pointeau, 2000)), también dentro de la cámara para minimizar el riesgo de carbonatación. Tras tres semanas, las fases CSH sintetizadas, ya secas, fueron molidas y posteriormente tamizadas a tamaño $< 1\text{ mm}$ (paso del tamiz ASTM nº 18). Se sintetizaron dos fases CSH cuyas relaciones Ca/Si fueron 0,9 y 1,7.

La verdadera relación Ca/Si de las fases CSH sintetizadas fue determinada a partir de la diferencia entre las cantidades iniciales de calcio y silicio, y las concentraciones de esos elementos en las soluciones de agua de equilibrio con dichas fases. Para ello, se tomaron dos muestras de cada tipo de agua, y se analizó su composición mediante ICP-MS.

Las concentraciones de Ca y Si, así como los valores de pH medidos en las soluciones de equilibrio, junto con la relación Ca/Si real de las fases CSH sintetizadas, se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Composición y pH de las soluciones de equilibrio. Relación Ca/Si de las fases CSH sintetizadas determinada por ICP-MS.

Tipo de fase	pH	[Ca] (mol/L)	[Si] (mol/L)	Ca/Si
CSH 0.9	10,50	$1,45\cdot 10^{-3}$	$3,28\cdot 10^{-3}$	0,92
CSH 1.7	12,28	$7,01\cdot 10^{-3}$	$6,59\cdot 10^{-5}$	1,67

3.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES CSH MEDIANTE DRX

Las fases CSH sintetizadas se han analizado en las mismas condiciones que las utilizadas en los análisis de las muestras de hormigón y mortero. Los espectros de DRX obtenidos para los geles CSH se muestran en la Figura 3.9.

Los dos geles CSH presentan reflexiones a 3,04 Å, 2,79 Å y 1,82 Å, que son típicas de los geles CSH; a medida que aumenta la relación Ca/Si, aumenta la cristalinidad, lo cual sugiere un aumento del orden dimensional en el gel CSH con relación Ca/Si 1,7.

El gel CSH con Ca/Si 1,7 parece presentar una combinación de diferentes tipos de silicatos cálcicos hidratados tipo tobermorita-plombierita 14 Å, tobermorita 11 Å y un silicato de calcio hidratado (CSH) semicristalino con un espacio basal intermedio de 12,4 Å (ICDD N°. 34-0002), el cual es típico de los geles CSH sintetizados (Richardson, 2008).

En el caso del gel CSH con Ca/Si 0,9, la estructura es menos cristalina, aunque se observan reflexiones de menor intensidad características de geles tipo tobermorita-plombierita 14 Å, y del silicato cálcico hidratado semicristalino (CSH).

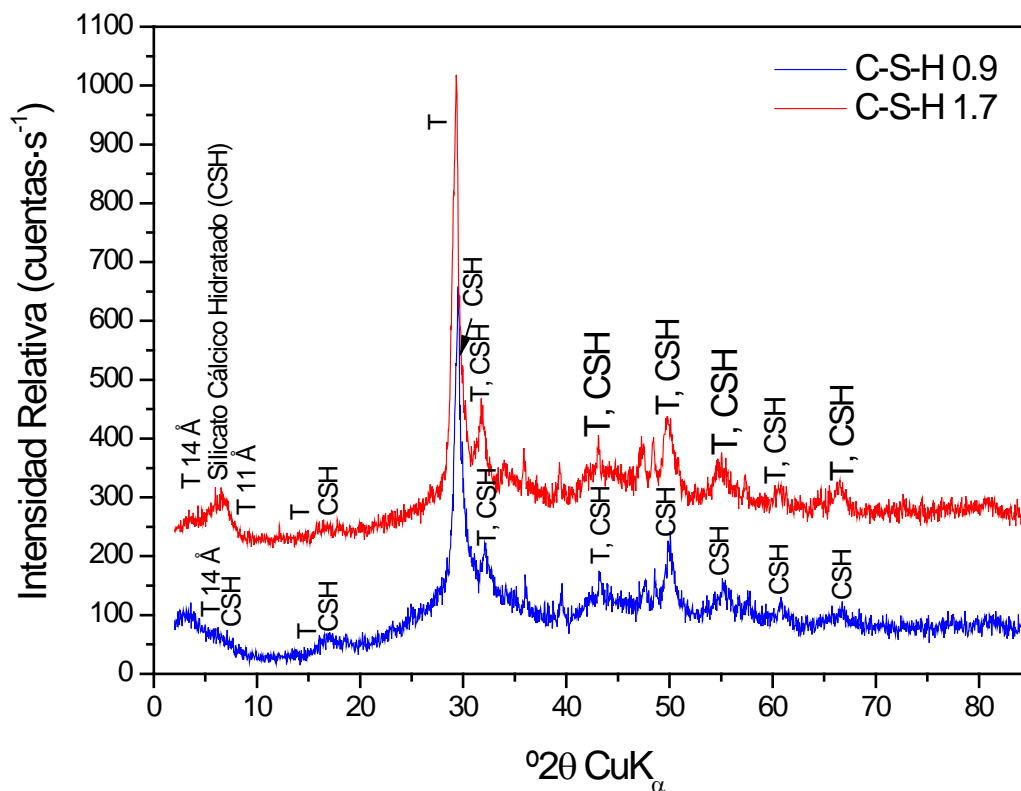


Figura 3.9. Espectros de difracción de rayos X de los geles CSH con relaciones Ca/Si 1,7 y 0,9.

En los espectros aparecen trazas de calcita, producida posiblemente por la carbonatación de las muestras durante el proceso de análisis.

3.3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES CSH MEDIANTE FT-IR

Las muestras de fases CSH se prepararon de la misma manera que las de hormigón y mortero para su análisis mediante FTIR.

La Figura 3.10 muestra las principales frecuencias vibracionales del espectro de FTIR y las bandas asignadas a cada gel CSH. En ambas muestras se observan las principales bandas correspondientes a estructuras de silicatos en cadena, localizadas en los intervalos $950\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, $810\text{-}830\text{ cm}^{-1}$, $660\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ y $440\text{-}450\text{ cm}^{-1}$.

En ambas muestras se observa una banda alrededor de $970\text{-}965\text{ cm}^{-1}$ típica de un gel CSH asignada a las vibraciones tensionales Si-O-Si y cuya frecuencia principal varía en función de la relación Ca/Si (Richardson, 2008; Ping Yu et al., 1990). En el gel CSH con relación Ca/Si 0,9 esta banda es más ancha; y además existe un ligero desplazamiento hacia frecuencias más altas con respecto al gel de relación Ca/Si 1,7. En el gel con relación Ca/Si 0,9 y menor pH, esta frecuencia vibracional de las bandas de tensión SiO_4 está situada a 969 cm^{-1} , mientras que en el gel CSH con relación 1,7 y mayor pH, dicha banda se localiza a 962 cm^{-1} , lo cual es indicativo de la progresiva depolimerización de las cadenas de silicatos; es decir con un cambio en la estructura a medida que aumenta la relación Ca/Si y la hidratación.

La banda asignada a la frecuencia vibracional de tensión Si-O-Si, localizada a 816 cm^{-1} , únicamente se observa en el gel CSH con relación Ca/Si 1,7. Esta frecuencia normalmente aparece en geles CSH de cadenas cortas, es decir, poco polimerizados. Al aumentar la relación Ca/Si, las cadenas de los silicatos se rompen (depolimerizan) de manera que disminuye la longitud media de cadena (MLC), aumentando la cantidad de grupos en posición de fin de cadena, y disminuyendo los grupos de protonación silanol, que es donde se producirán las reacciones de sorción (Richardson, 2008). En definitiva, el gel CSH con relación Ca/Si 0,9 tiene un mayor número de grupos de protonación que el gel CSH con relación Ca/Si 1,7.

Las bandas localizadas a 450 cm^{-1} y 670 cm^{-1} , ambas características de las vibraciones del tetraedro SiO_4 son similares en ambos geles, aunque la banda a 670 cm^{-1} parece estar mejor definida en el gel CSH con relación Ca/Si 1,7, lo cual es

consistente con un menor grado de polimerización y menor orden estructural de este gel CSH.

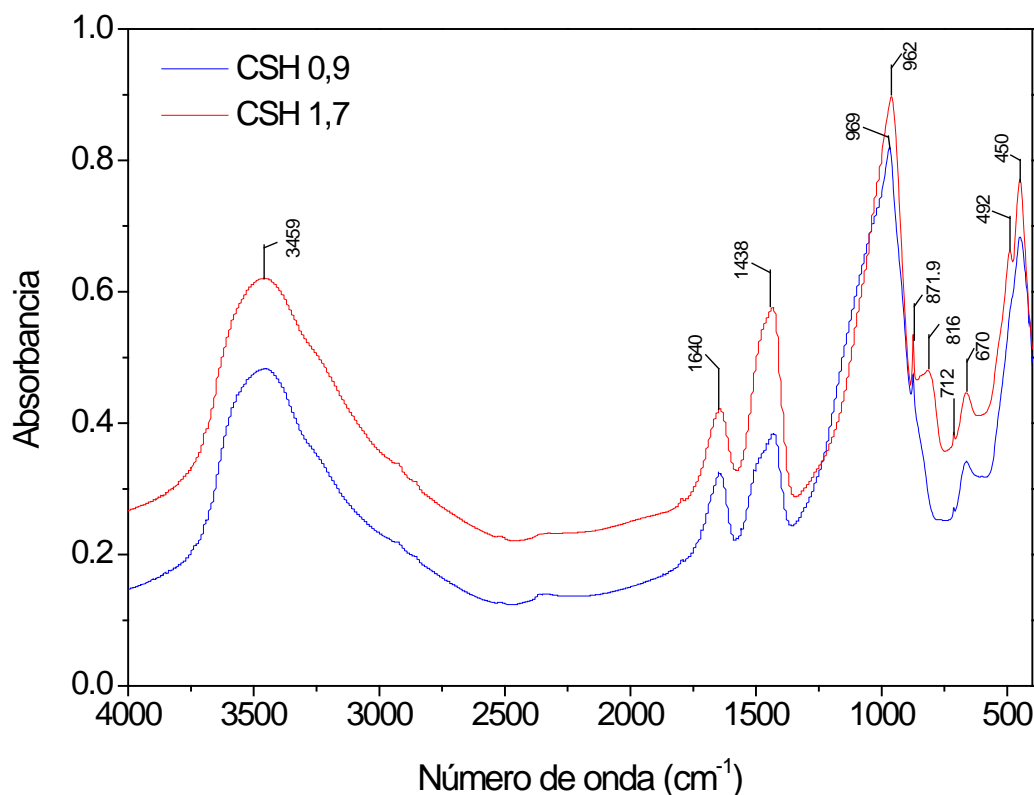


Figura 3.10. Espectros FTIR de las fases CSH con relaciones Ca/Si 0,9 y 1,7.

Otras bandas espectrales observadas son la banda ancha en la región $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ correspondiente con las vibraciones de tensión asimétricas (H-O-H), y una banda a 1640 cm^{-1} correspondiente con las vibraciones de deformación de las moléculas de agua que contiene los geles CSH.

Las bandas entre 1500 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} , pueden estar asociadas bien con la carbonatación de las muestras durante el proceso de análisis, o bien con la presencia de enlaces Ca-OH bien en la capa Ca-O, en los sitios interlaminares o en sitios superficiales. Sin embargo, existe un cierto grado de carbonatación en las muestras debido a la presencia del pico localizado a 712 cm^{-1} , característico de vibraciones de deformación O-C-O.

La comparación entre los espectros de FTIR de las muestras de fases CSH con los espectros de las muestras de hormigón y mortero (Figura 3.3), muestra las principales diferencias entre los cuatro materiales analizados. Fases como etringita, portlandita y cuarzo se observan en hormigón y mortero, y no se observan en las fases CSH.

3.3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES CSH MEDIANTE SEM/EDX

Mediante microscopía electrónica se observa, para ambas fases CSH, una estructura bastante homogénea, con morfología amorfa, granular y de aspecto “esponjoso”, característicos de este tipo de fases.

En la Figura 3.11 se presentan dos imágenes SEM, y los correspondientes análisis EDX de las muestras en polvo de los geles CSH con relación Ca/Si 0,9 (A, B) y 1,7 (C, D). Ambas imágenes SEM confirman que las fases CSH sintetizadas y analizadas, son muy homogéneas.

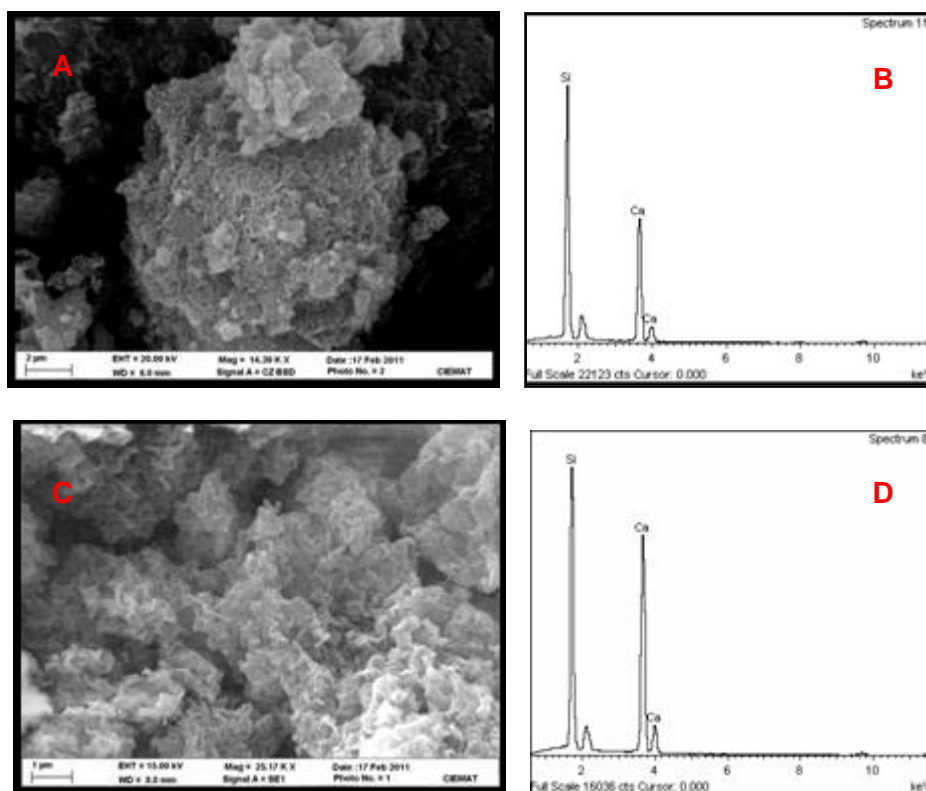


Figura 3.11. Imágenes SEM de las fases CSH, y sus correspondientes espectros EDX de las muestras de geles CSH con relaciones de Ca/Si 0,9 (A, B) y 1,7 (C, D).

De los análisis EDX, realizados en diferentes áreas de las muestras analizadas, puede cuantificarse el valor de la relación Ca/Si de las mismas. Dicha cuantificación se realiza a partir de la intensidad de cada pico, o lo que es lo mismo, de la altura de los mismos, que es directamente proporcional a la cantidad del elemento analizado en la muestra. Así, para las muestras de fase CSH 0,9 analizadas, se obtiene un valor de relación Ca/Si de $0,90 \pm 0,06$, y para las muestras de fase CSH 1,7, se obtuvo un valor de $1,55 \pm 0,06$.

Estos análisis EDX de las muestras de fases CSH han permitido determinar que las fases CSH sintetizadas solo contienen Ca y Si, tal y como cabría esperar, con lo que no hay ningún tipo de contaminación en dichas muestras.

Desde el punto de vista microestructural, los dos geles CSH sintetizados son similares, aunque se puede apreciar que a mayor relación Ca/Si, el gel es más denso, presentando más huecos y poros en la estructura el gel con menos relación Ca/Si, 0,9.

Las mismas fases CSH sintetizadas, se analizaron, en el trabajo de Alonso et al. (2012), mediante la técnica μ PIXE. En el, y a partir del ajuste de los espectros de μ -PIXE, se pudo también calcular la relación Ca/Si: $0,84 \pm 0,03$ para el gel CSH 0,9, y $1,64 \pm 0,03$ para el gel CSH 1,7. La Tabla 3.5 se presenta las relaciones Ca/Si de los geles sintetizados según las distintas técnicas usadas. Los valores obtenidos son muy similares.

Tabla 3. 5. Relación Ca/Si para las fases CSH sintetizadas, analizadas mediante diferentes técnicas.

Tipo de fase	Ca/Si Teórica	ICP-MS	SEM/EDX	μ -PIXE
CSH 0.9	0,9	$0,92 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,06$	$0,84 \pm 0,03$
CSH 1.7	1,7	$1,67 \pm 0,01$	$1,55 \pm 0,06$	$1,64 \pm 0,03$

Las fases CSH contienen una red de poros muy finos llamados poros de gel, proporcionando, a dicha fase CSH una muy elevada área superficial específica (Thomas et al., 1999). En nuestro caso, el análisis BET de las fases CSH sintetizadas ha proporcionado valores de superficie específica de $140,53 \pm 0,87 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para el gel CSH 0,9, y $67,44 \pm 0,19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para el gel CSH 1,7. El valor de la superficie específica para el gel CSH Ca/Si 1,7 es mucho menor, posiblemente debido a que la estructura de este último gel es mucho más densa que la del primero, con poros menos accesibles.

Comparando los valores de superficie específica determinados para el hormigón y el mortero, con los obtenidos para las fases CSH, queda claro que estas últimas tienen un área superficial mucho mayor, lo cuál esta correlacionado con los valores de R_d , ya que se espera que la sorción de los radionucleidos sea mayor en las fases CSH que en el hormigón y el mortero.

3.4. SÍNTESIS DEL ÁCIDO ISOSACARÍNICO (ISA): OBTENCIÓN DE $\text{Ca}(\text{ISA})_2$ Y TRANSFORMACIÓN EN $\text{Na}(\text{ISA})$

La movilidad de los radionucleidos en los residuos se puede ver alterada por la presencia de ligandos orgánicos capaces de formar complejos con algunos de ellos, produciéndose una disminución en la sorción sobre el material sólido. El principal producto de la degradación alcalina de los materiales celulósicos (papel, algodón, etc) presentes en los residuos es el ácido isosacarínico (ISA). Su estructura química se presenta en la Figura 3.12.

Figura 3.12. Ácido isosacarínico (ISA).

3.4.1. SÍNTESIS DE $\text{Ca}(\text{ISA})_2$

El ISA empleado en los trabajos experimentales se obtuvo a través de la síntesis del $\text{Ca}(\alpha\text{-ISA})_2$ el cual fue transformado en la sal sódica empleando una resina de intercambio iónico. El $\text{Ca}(\alpha\text{-ISA})_2$ se obtuvo mediante degradación de la lactosa en medio básico siguiendo el método descrito por Whistler y BeMiller (1963), en el que se emplea $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ya que el ión calcio favorece la formación de $\alpha\text{-ISA}$ frente a otros productos de degradación, según la reacción mostrada en la Figura 3.13.

Figura 3.13. Reacción de síntesis de 2,4,5-trihidroxi-2-(hidroximetil) pentanoato cálcico ($\text{Ca}\text{-}\alpha\text{-D}\text{-isosacarinato}$).

Para dicha síntesis, a una disolución de lactosa monohidrato (20,0 gr) en agua (Milli-Q, 200 mL), previamente desgasificada (ultrasonidos y flujo de argón), se añadió hidróxido de calcio (5,44 gr). La disolución resultante se mantuvo en agitación en atmósfera de argón, a temperatura ambiente y en ausencia de luz durante tres días.

En la Figura 3.14 se puede observar la mezcla inicial, imagen (a), y la misma mezcla después de tenerla en agitación durante tres días, imagen (b).

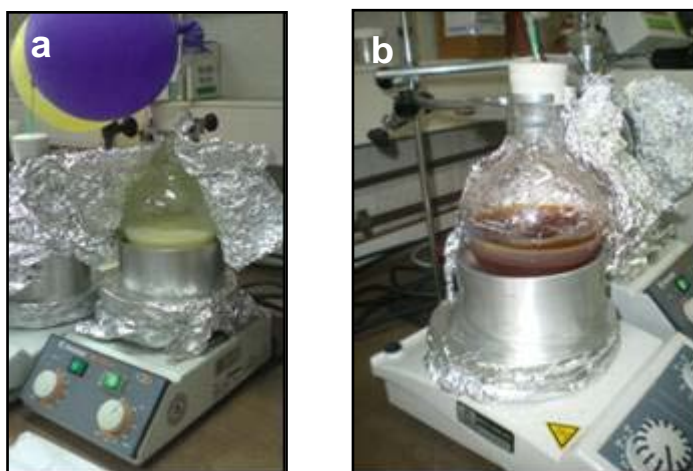


Figura 3.14. (a) Aspecto de la mezcla al comienzo y (b) pasados los tres días de agitación de la misma.

Transcurrido ese tiempo, la mezcla se calienta a reflujo durante 6 horas, imagen (a) de la Figura 3.15. A continuación se filtra la disolución en caliente y se reduce el volumen de disolvente, a presión reducida, hasta unos 100 mL, dejando que se enfríe lentamente hasta la aparición de un precipitado blanquecino, imagen (b) de la Figura 3.15. El sólido obtenido se filtra y purifica, por recristalización, obteniéndose $\text{Ca}(\alpha\text{-ISA})_2$ como un sólido cristalino (7,91 gr, 33%).

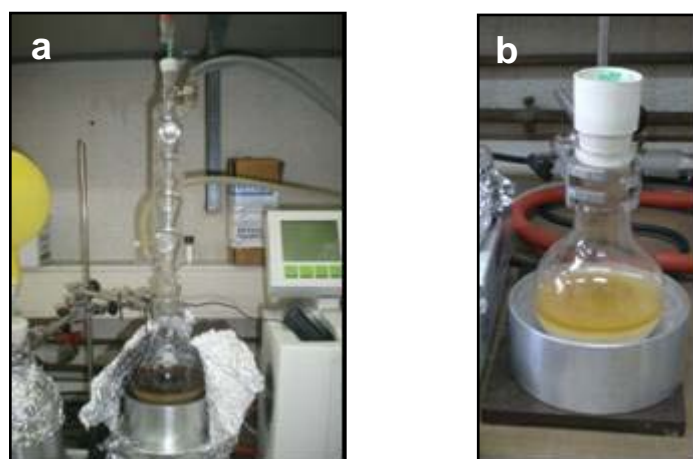


Figura 3.15. (a) Montaje del sistema de reflujo; (b) $\text{Ca}(\text{ISA})_2$ recristalizado.

Con el objetivo de determinar si realmente el compuesto obtenido era $\text{Ca}(\text{ISA})_2$, se tomaron pequeñas muestras de dicho sólido cristalino, y se analizaron mediante resonancia magnética nuclear, RMN. Los datos obtenidos por RMN concuerdan con los encontrados en la bibliografía (Simkovic et al., 1986; Schwarzingler, 2004).

3.4.2. TRANSFORMACIÓN DE $\text{Ca}(\text{ISA})_2$ EN $\text{Na}(\text{ISA})$

La transformación de $\text{Ca}(\text{ISA})_2$ en $\text{Na}(\text{ISA})$ se realizó siguiendo el proceso descrito por Van Loon y Glaus (1998). En primer lugar, se disolvió, en la medida de lo posible, el $\text{Ca}(\text{ISA})_2$ obtenido, en 1,0 litro de agua desionizada y desgasificada. A continuación, esta solución se mezcló con 200 g de resina sódica intercambiadora de iones Chelex-100 (BioRad). Después de dejar la mezcla en agitación durante una noche, la resina fue recuperada mediante la filtración de la mezcla a través de un filtro Millipore de 0,22 μm de tamaño de poro, recogiendo la solución conteniendo el $\text{Na}(\text{ISA})$ disuelto en la misma. Se utilizó un rotavapor para la reducción del volumen de dicha solución (1,0 L) hasta la obtención de un producto con aspecto carameloso, pero sin eliminar del todo el agua presente. El matraz con el compuesto se refrigeró a 5 °C durante 12 horas, y aunque apareció cierto precipitado, fueron necesarios varios días para que el $\text{Na}(\text{ISA})$ precipitara totalmente, tal y como se describe en Pointeau (2000). Durante ese tiempo, el matraz conteniendo el $\text{Na}(\text{ISA})$, se mantuvo a temperatura ambiente y aislado de la luz. Los cristales de $\text{Na}(\text{ISA})$ obtenidos fueron triturados en presencia de una pequeña cantidad de éter dietílico, en el sonicador. Tras esto, los cristales fueron lavados de nuevo con éter, para a continuación transferirlos a un bote, donde el sólido se secó totalmente con la ayuda de una bomba de vacío.

Mediante ICP-MS se determinó la concentración de Ca en el compuesto final, que fue menor del 0,01%, mostrando que la transformación e intercambio iónico había sido completa.

3.4.3. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE $\text{Na}(\text{ISA})$ EN LAS AGUAS DE EQUILIBRIO DE HORMIGÓN, MORTERO Y FASES CSH 0,9 Y 1,7.

Todas las disoluciones se prepararon en una cámara de guantes bajo atmósfera de nitrógeno (O_2 , $\text{CO}_2 < 5$ ppm), ya que las aguas de poro habían sido preparadas y almacenadas dentro de la cámara, y los experimentos de sorción se realizaron también en las mismas condiciones.

Se preparó, con cada agua en equilibrio, una disolución madre de Na(ISA) con una concentración inicial de $2,5 \cdot 10^{-1}$ M. Todas las aguas de equilibrio contienen cierta concentración de Ca, por lo que al añadir el Na(ISA) se produce la precipitación de una pequeña cantidad de la sal de calcio de ISA (algo más en el matraz de la solución de agua en equilibrio de hormigón, debido a que este agua contiene mayor concentración de Ca). Lo mismo ocurrió en la preparación de las disoluciones de Na(ISA) en aguas en equilibrio de fases CSH 1,7 y 0,9, pues dichas aguas también contienen Ca.

Posteriormente, y una vez enrasadas las disoluciones descritas anteriormente, se filtraron a través de un filtro Millipore de 0,22 μm . Las soluciones resultantes se almacenaron dentro de la cámara de guantes, en botes de HDPE (polietileno de alta densidad), para su posterior utilización en los ensayos de adsorción. A partir de cada una de estas soluciones madre, se prepararon dos disoluciones, de 50 mL cada una, con un factor de dilución de 1:100 y de 1:10000, respectivamente, las cuales también se almacenaron en botes de plástico opaco. Durante la preparación de estas disoluciones no se observó la aparición de precipitado.

La concentración de Na(ISA) en estas disoluciones se determinó mediante el análisis del carbono orgánico total presente en las muestras, el cuál procede en su totalidad del compuesto orgánico disuelto, es decir, del ISA. Esta medida se realizó para conocer con exactitud la concentración de ISA utilizada en los ensayos de sorción con Pu(IV) y Tc(IV) en hormigón, mortero y fases CSH.

**Capítulo 4 – Sorción de $^{137}\text{Cs}(\text{I})$, $^{233}\text{U}(\text{IV})$,
 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ y $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ en Hormigón y Mortero**

Capítulo 4

Sorción de $^{137}\text{Cs}(\text{I})$, $^{233}\text{U}(\text{VI})$, $^{60}\text{Co}(\text{II})$ y $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ en Hormigón y Mortero.

4.1. INTRODUCCIÓN

Con el objetivo de cuantificar la capacidad que presentan los hormigones y morteros típicos de una instalación de almacenamiento de residuos radiactivos para retener radionucleidos se han realizado ensayos experimentales con muestras de hormigón y mortero, similares en su composición a los que se utilizan en el Almacenamiento de Residuos Radiactivos de Baja y Media Actividad de El Cabril (Córdoba).

La obtención de estos datos es relevante ya que, hasta ahora, no se disponía de datos experimentales sobre capacidad de sorción/retención de radionucleidos sobre estos materiales.

En particular, se ha estudiado la sorción de cesio(I) uranio(VI), cobalto(II) y selenio(IV). Se eligieron estos elementos por ser radionucleidos críticos y, cada uno, representativo de un grupo de valencia con comportamiento químico distinto. Además todos pertenecen a los grupos de radiotoxicidad alta o muy alta, y ellos o alguno de sus isótopos son abundantes en los residuos radiactivos.

El cesio está presente en los residuos principalmente como ^{135}Cs (con un periodo de semidesintegración de $3 \cdot 10^6$ años) y como ^{137}Cs (con un periodo de semidesintegración de 30,2 años). Es un elemento muy soluble, por tanto móvil y peligroso. Durante el periodo comprendido entre los 10 y 100 años, buena parte de la radiactividad de los residuos se debe a la presencia del ^{137}Cs .

El uranio representa más del 95% en peso de los residuos radiactivos de alta actividad (en concreto el isótopo ^{238}U con un periodo de semidesintegración de $4,5 \cdot 10^9$

años). Pertenece al grupo de radiotoxicidad más alta. En los ensayos se ha utilizado el isótopo ^{233}U (un periodo de semidesintegración de 159200 años).

El cobalto, como ^{60}Co , es un producto de activación generado en los reactores nucleares, y tiene un periodo de semidesintegración de 5,27 años. Debido a su aplicación en medicina, industria e investigación, se encuentra habitualmente en los residuos de media y baja actividad.

El selenio es un elemento importante puesto que el isótopo ^{79}Se (con un periodo de semidesintegración de $6,5 \cdot 10^4$ años) es uno de los radionucleidos que más contribuyen al riesgo radiológico a largo plazo de un almacenamiento. De hecho, en la mayoría de las condiciones ambientales está presente como oxo-anión y presenta una adsorción limitada en los sólidos. Para los ensayos de adsorción se ha utilizado el isótopo ^{75}Se (con un periodo de semidesintegración de 119 días).

4.2. METODOLOGÍA

Para realizar los ensayos se han utilizado muestras del mortero y hormigón descritos en el Capítulo 3. Estas muestras se molieron a tamaño menor de 1 mm. Para los ensayos se utilizó agua en equilibrio con el material sólido. Utilizar un agua en equilibrio con el sólido es fundamental para evitar la disolución de nuevas especies. La metodología usada para obtener este agua se describe en el Capítulo 3 (apartado 3.2). La composición del agua en equilibrio con el hormigón y el mortero se presenta en la Tabla 3.2. Los experimentos se han realizado en condiciones anóxicas, dentro de una caja de guantes con atmósfera de N_2 (O_2 y $\text{CO}_2 < 5\text{ppm}$) y a temperatura ambiente (entre 23 ± 2 °C).

En primer lugar, se han llevado a cabo experimentos cinéticos a tiempos establecidos: 1, 2, 7, 14, 28 y 56 días de contacto. Cuando el R_d permanece constante con el tiempo se considera que se ha alcanzado el equilibrio de sorción. Una vez establecido el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio en el sistema RN-hormigón/mortero-agua, se han realizado las isotermas de sorción, abarcando un amplio rango de concentraciones del radionucleido (ocho concentraciones, desde aproximadamente $1 \cdot 10^{-10}$ M hasta $5 \cdot 10^{-5}$ M, teniendo en cuenta la solubilidad de las distintas especies a los valores de pH de trabajo), y manteniendo la mezcla sólido-agua-radionucleido en contacto el tiempo de equilibrio determinado previamente en la cinética. Se controló el pH antes y después de añadir el trazador, y se mantuvo el valor obtenido en el agua de equilibrio (pH = 12,5 para el hormigón y 12,3 para el mortero),

mediante la adición de NaOH ó HCl, en los casos que fue necesario. El Eh medido dentro de la cámara anóxica, para el agua en equilibrio del hormigón fue de -170 mV y para el agua de equilibrio del mortero, $E_h = -145$ mV.

La determinación experimental del coeficiente de distribución, R_d se ha llevado a cabo mediante experimentos estáticos o en *batch*, tal como se ha descrito en el Capítulo 2. En botes de polietileno de 20 mL, se introdujeron 0,3 gramos de sólido (el hormigón o el mortero) y se añadieron 15 mL de la correspondiente agua en equilibrio, siendo la relación sólido:líquido S:L de las suspensiones 1:50. Después de dos días, las suspensiones se marcaron con el trazador correspondiente y se mantuvieron en agitación constante mediante volteo. La separación de las fases se realizó mediante centrifugación (21155 g, durante 30 min.).

Para los cálculos finales de los R_d s se tuvo en cuenta la posible adsorción en las paredes y en los tapones de los botes donde se llevaron a cabo los experimentos. En el caso del cesio, el selenio y el cobalto, la actividad se midió directamente en los tubos y tapones, y en el caso del uranio, los botes fueron lavados con 20 mL de HNO_3 1M para desorber los radionucleidos adsorbidos en los mismos y medir su actividad. La fracción adsorbida en los tubos fue despreciable en todos los casos excepto en el del cobalto, donde se tuvo en cuenta en los cálculos finales del coeficiente de distribución.

La actividad del radionucleido en el sobrenadante se midió, por triplicado, dependiendo de su emisión. Para el ^{233}U se utilizó un contador de centelleo líquido con discriminador de partículas α (TriCarb 2700TR de Packard, y utilizando como quíquido de centelleo el Ready Gel de Beckman Coulter); el ^{137}Cs se midió a través de la emisión γ del Ba en equilibrio, y al igual que el ^{75}Se y el ^{60}Co , directamente en un contador γ (autogamma Cobra II de Packard).

4.3. CINÉTICAS DE SORCIÓN DE $^{137}\text{Cs(II)}$, $^{233}\text{U(VI)}$, $^{60}\text{Co(II)}$ Y $^{75}\text{Se(IV)}$ EN HORMIGÓN Y MORTERO

Las cinéticas de sorción se han realizado, a 1, 2, 7, 14, 28 y 56 días de contacto, en muestras independientes. Las muestras se sacaban de la caja de guantes justo antes de su centrifugación y preparación para el contaje. De cada muestra se preparaban tres alícuotas de 2 mL. En el caso del selenio se realizó la corrección por

desintegración, y con el cobalto, el único elemento que la presentó, se tuvo en cuenta la sorción sobre las paredes de los botes.

4.3.1. CINÉTICAS DE SORCIÓN DE $^{137}\text{Cs(I)}$ EN HORMIGÓN Y MORTERO

El cesio es un elemento que no presenta problemas de solubilidad en las condiciones hiperalcalinas ($\text{pH} = 12,5$ para el hormigón y $12,3$ para el mortero) en las que se ha realizado el ensayo. Los resultados experimentales de la cinética se presentan en la Figura 4.1. Se observa que la adsorción en el hormigón si presenta cinética acusada hasta los 14 días de contacto, y que posteriormente permanece constante. Con el mortero se establece rápidamente el equilibrio y la adsorción es menor que en el hormigón ($\log R_d = 1,95$ y $\log R_d = 2,63$ para el mortero y el hormigón, respectivamente). Para asegurar el equilibrio de adsorción en ambos materiales, se consideran 28 días de contacto para la realización de las isotermas de sorción.

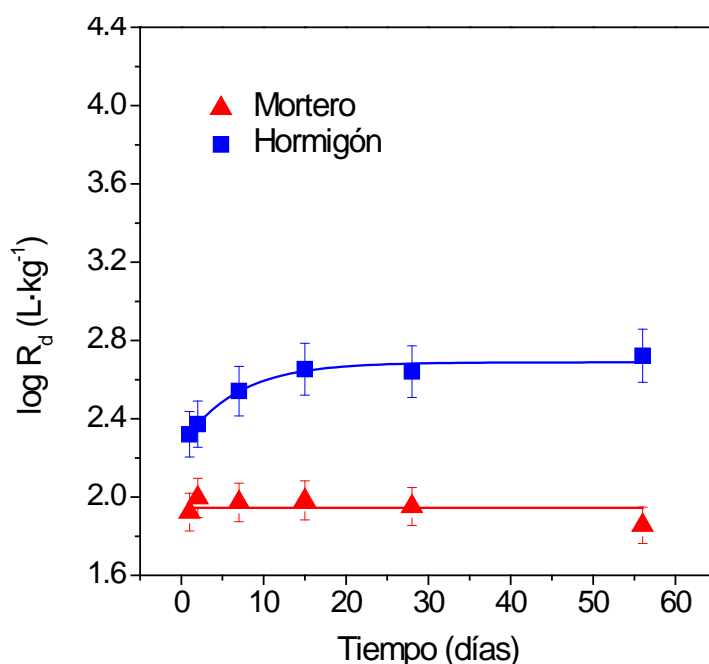


Figura 4.1. Cinética de sorción de ^{137}Cs en hormigón y mortero.

La sorción de cesio sobre el hormigón y mortero es poco importante fundamentalmente si se compara con su sorción sobre otros materiales como las arcillas (Cormenzana et al., 2003; Bradbury y Baeyens, 2005). El principal mecanismo de retención del cesio es el intercambio iónico, y el agua en equilibrio con los materiales de base cemento estudiados aquí, presenta una elevada fuerza iónica y una gran cantidad de iones potencialmente competitivos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ...), lo que

justificaría que los valores de R_d no sean especialmente altos (Pointeau et al., 2001; Ochs et al., 2006).

La especiación acuosa está dominada por el catión Cs^+ , y no está influenciada por las variaciones de pH esperadas con la evolución del cemento. Sin embargo, en la primera etapa de degradación del cemento, debido a las elevadas concentraciones de Na^+ y K^+ (Wieland y Van Loon, 2003) es donde se esperan los menores valores de adsorción. Se espera que los valores de R_d para el cesio tiendan a aumentar con la edad del cemento (Pointeau, 2000), puesto que desaparecen algunos de los cationes (Na^+ y K^+) con los que compite por los sitios de sorción. En el caso de hormigones, algunos autores, como Hietanen et al. (1984), apuntan hacia una sorción significativamente mayor. Este aumento en el valor del coeficiente de distribución se dará siempre y cuando las fases CSH estén presentes en el sistema considerado (Pointeau et al., 2001; Ochs et al., 2006).

Wieland y Van Loon (2003), dan un valor de R_d para el cesio en pasta de cemento, y en condiciones reductoras, de $5 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ó $\log R_d = 0,70$, algo inferior al obtenido en este ensayo. La causa puede ser la mayor concentración de sodio y potasio en el agua artificial que utilizan estos autores. Hietanen et al. (1984), ofrecen valores de R_d para el hormigón entre 150 y $390 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\log R_d = 2,18$ y $2,60$, respectivamente), similares a los obtenidos en este trabajo, en los hormigones y morteros de El Cabril.

4.3.2. CINÉTICAS DE SORCIÓN DE $^{233}\text{U(VI)}$ EN HORMIGÓN Y MORTERO

En la Figura 4.2 se presentan los datos de la cinética de adsorción de uranio. El uranio presenta una cinética de sorción muy rápida tanto sobre hormigón como sobre mortero y se alcanza el equilibrio en pocas horas. Los valores de $\log R_d$ al equilibrio son $3,68$ y $3,79$ para el mortero y el hormigón, respectivamente. La sorción del uranio es más de un orden de magnitud superior a la del cesio. Dadas las condiciones geoquímicas de los ensayos, pH superior a 12 y condiciones reductoras ($E_h = -170\text{mV}$ para el agua en equilibrio del hormigón, y $E_h = -145\text{mV}$ para el agua del mortero) no es descartable la precipitación del elemento, lo que interferiría con la determinación del R_d (Berner, 2002).

Aunque el valor de equilibrio se establece muy pronto, se consideró que el tiempo de contacto para las isotermas de sorción fuera de 14 días.

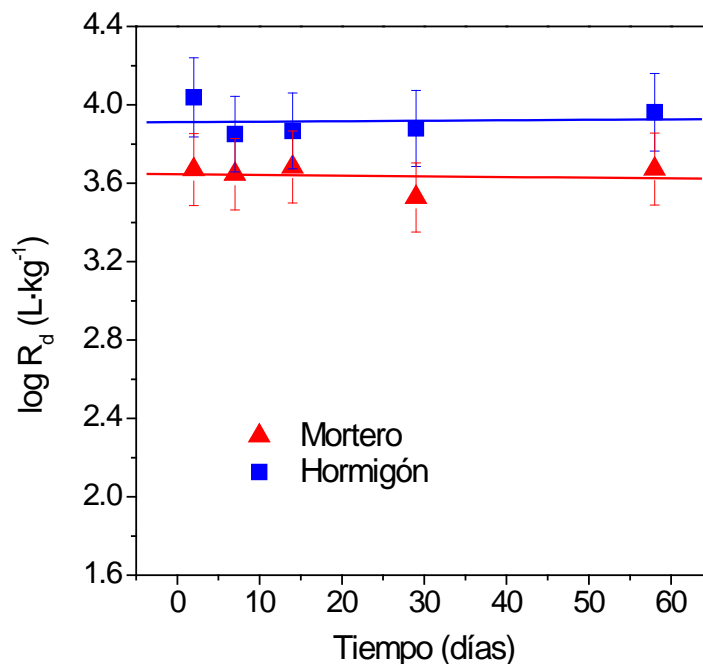


Figura 4.2. Cinética de sorción de ^{233}U en hormigón y mortero.

En los trabajos de Bayliss et al. (1996), sobre el hormigón de referencia, NRVD, de NIREX (la agencia de gestión de residuos radiactivos del Reino Unido), dan un valor medio de $\log R_d = 3,77 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ (ligeramente inferior al obtenido con el hormigón usado en El Cabril). El hormigón NRVD es una mezcla de cemento Portland, calizas, hidróxido de calcio y agua, y en el material alterado con el que se realizó el ensayo se había eliminado el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con agua desmineralizada.

En general, se atribuye a las fases CSH del cemento la responsabilidad en la inmovilización del uranio, aunque otros mecanismos como la formación de soluciones sólidas puedan afectar a la sorción y pueden explicar los altos valores obtenidos para el U(VI) (Pointeau et al., 2008, Tits et al., 2008). Bayliss et al. (1996), sugirió que la etringita pudiese jugar un papel importante en la adsorción de uranio en lugar de la fase CSH.

Se espera que la sorción de U(VI) en el cemento sea mayor al ir éste degradándose con el tiempo, ya que, a mayor degradación del cemento hidratado, menor es el pH del sistema (ver Figura 1.2 sobre la evolución esperada del pH), y mayores son los valores de R_d de U(VI) pues se forman uniones muy estables entre el U(VI) y las fases CSH (Pointeau et al., 2004).

Los datos bibliográficos sobre sorción de uranio presentan una gran dispersión, Albinsson et al. (1993), dan valores de $\log R_d$ entre 2 y $3,8 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, Skagius et al. (1999),

de $3,70 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, y Wieland y Van Loon (2003), de $4 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ en condiciones reductoras. Los valores experimentales obtenidos en el hormigón y mortero utilizados en El Cabril, se encuentran dentro de los rangos de estos estudios.

4.3.3. CINÉTICAS DE SORCIÓN DE $^{60}\text{Co(II)}$ EN HORMIGÓN Y MORTERO

La Figura 4.3 presenta los resultados de la cinética de sorción del ^{60}Co sobre hormigón y mortero. El estudio cinético del cobalto ha dado unos datos iniciales confusos, que parecen estar relacionados con la sorción sobre las paredes de los botes utilizados. El cobalto presenta mayor capacidad de sorción sobre el mortero, con un $\log R_d = 3,41$, frente al $\log R_d = 2,83$ para el hormigón. El equilibrio del cobalto en el caso del hormigón parece ser rápido, y bastaría una semana de contacto del sistema para alcanzarse el equilibrio, mientras que en el caso del mortero se necesita al menos un mes para el equilibrio.

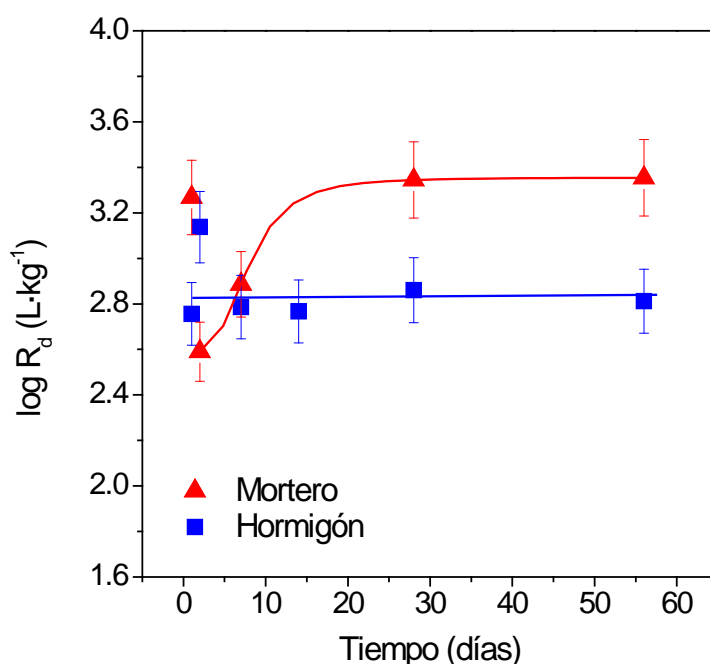


Figura 4.3. Cinética de sorción de ^{60}Co en hormigón y mortero.

Existen muy pocos trabajos experimentales, en la literatura abierta, sobre sorción de Co en cementos. Únicamente Komarneni y Tsuji (1989), han estudiado las sustituciones del calcio de la tobermorita por otros cationes. Ellos consideran que el Co^{2+} podría sustituir al Ca^{2+} en la superficie de geles CSH mediante intercambio iónico.

En este trabajo, debido a las variaciones iniciales, se estableció un tiempo de contacto de 56 días para los experimentos de las isotermas de sorción. El cobalto ha sido el único de los elementos ensayados que ha presentado sorción sobre los botes y tapones de ensayo, e incluso sobre los tubos de centrífuga.

4.3.4. CINÉTICAS DE SORCIÓN DE $^{75}\text{Se(IV)}$ EN HORMIGÓN Y MORTERO

La Figura 4.4 presenta la cinética de sorción del Se(IV) sobre hormigón y mortero. En ambos materiales se observa un aumento de la sorción al aumentar el tiempo de contacto. En las condiciones hiperalcalinas y reductoras del ensayo el selenio se presenta como oxoanión SeO_3^{2-} , y sin embargo presenta una capacidad de sorción apreciable. Aunque cabría esperar valores mas bajos de R_d al estar estudiando la sorción de un oxoanión, es importante tener en cuenta la carga superficial positiva esperada en materiales cementantes, como el hormigón y el mortero utilizados, cuyo valor de potencial zeta, a pH de 12,5, es de 12 ± 2 , mV (Pointeau et al., 2006).

En el caso del mortero, con capacidad de sorción mayor, se establece el equilibrio al cabo de 28 días. Para el hormigón, no está claro si puede aumentar todavía algo la sorción, por ello se establecen 56 días de contacto para las isotermas de sorción.

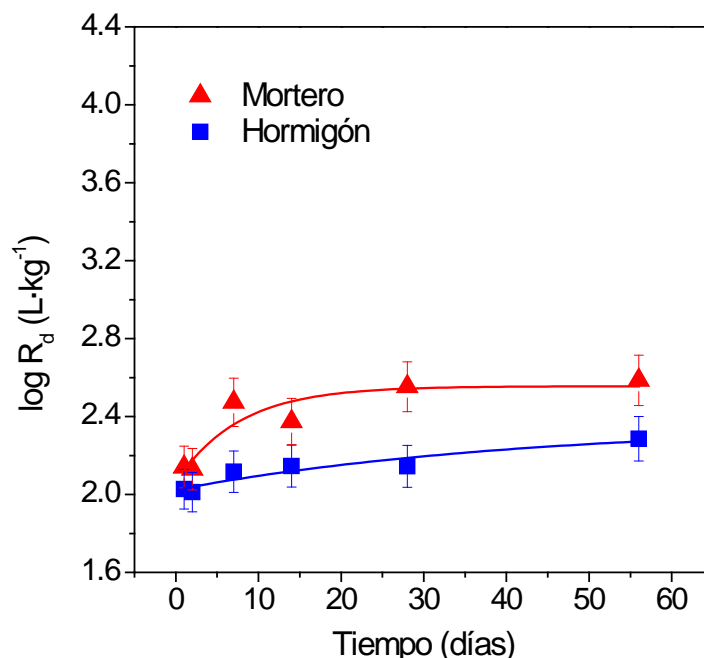


Figura 4.4. Cinética de sorción de ^{75}Se en hormigón y mortero.

Los valores de R_d obtenidos en este estudio ($\log R_d = 2,41$ para el mortero, y $\log R_d = 2,28$ para el hormigón), son similares a los obtenidos por Baur y Johnson (2003), que realizan un pormenorizado estudio por fases minerales del cemento, adjudicando a la etringita (con R_d de $180 \pm 80 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\log R_d = 2,25$)), al monosulfoaluminato (con R_d de $380 \pm 90 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\log R_d = 2,58$)), y a las fases CSH (silicato cálcico hidratado, con R_d de $210 \pm 70 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\log R_d = 2,32$)) la mayor capacidad de sorción.

Pointeau et al. (2008), justifican la existencia de una cinética de sorción con tiempos tan largos para alcanzar el estado de equilibrio en el sistema, haciendo la hipótesis de que la retención de Se(IV) no es solo debida a un mecanismo de sorción sobre la superficie de los minerales del cemento, sino que además este fenómeno podría ser continuado por un mecanismo de difusión a través de la estructura de los minerales del cemento.

En el trabajo de Skagius et al. (1999), se ofrece una recopilación de datos de sorción ($\log R_d$), que para el selenio en condiciones oxidantes, es de entre 0,78 y 1 ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$), y en condiciones reductoras (más similares a las condiciones experimentales de este trabajo) valores de $\log R_d$ de entre 1,48 y 1,78 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$, también algo menores a los valores experimentales presentados aquí. Realmente los resultados citados por Skagius et al. (1999), se refieren a molibdeno, pero por su analogía se consideran también para el selenio.

Los valores de R_d de equilibrio para ambos materiales, a los valores de pH de las aguas de hormigón y mortero, y en las condiciones reductoras del ensayo, así como la concentración de radionucleido utilizado en la cinética, se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Coeficientes de distribución, R_d ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$).

ELEMENTO	HORMIGÓN	MORTERO
$[^{137}\text{Cs}] = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ M}$	430 ± 15	90 ± 5
$[^{233}\text{U}] = 2.9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$	6200 ± 500	4800 ± 350
$[^{60}\text{Co}] = 2.1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$	680 ± 10	2550 ± 300
$[^{75}\text{Se}] = 7.7 \cdot 10^{-10} \text{ M}$	190 ± 10	260 ± 10

4.4. ISOTERMAS DE SORCIÓN DE $^{137}\text{Cs(I)}$, $^{233}\text{U(IV)}$, $^{60}\text{Co(II)}$ Y $^{75}\text{Se(IV)}$ EN HORMIGÓN Y MORTERO

Se han llevado a cabo isotermas de sorción para estudiar la dependencia de la adsorción en función de la concentración del trazador que es un parámetro muy importante de estudio. Además, este tipo de ensayos da información sobre mecanismos y sitios de sorción. Para ello se han realizado los experimentos en un amplio rango de concentraciones de trazador, y considerando los tiempos de contacto determinados a partir de los resultados de las cinéticas de sorción de cada radionucleido en hormigón y mortero.

4.4.1. ISOTERMAS DE SORCIÓN DE $^{137}\text{Cs(I)}$ EN HORMIGÓN Y MORTERO

La Figura 4.5 presenta las isotermas de cesio. Las isotermas son diferentes a bajas concentraciones, pero similares al aumentar la concentración de cesio, siendo el hormigón el que presenta mayor capacidad de sorción. Considerando todos los puntos experimentales, las pendientes de estas isotermas tienen valores próximos a 1, siendo $0,7 \pm 0,2$ para el hormigón y $0,8 \pm 0,2$ para el mortero. Sin embargo, se pueden diferenciar claramente dos zonas con pendientes distintas. Como el cesio está presente sólo como ión monovalente Cs^+ , la no linealidad de la adsorción sugiere la presencia de más de un sitio de sorción con afinidades distintas.

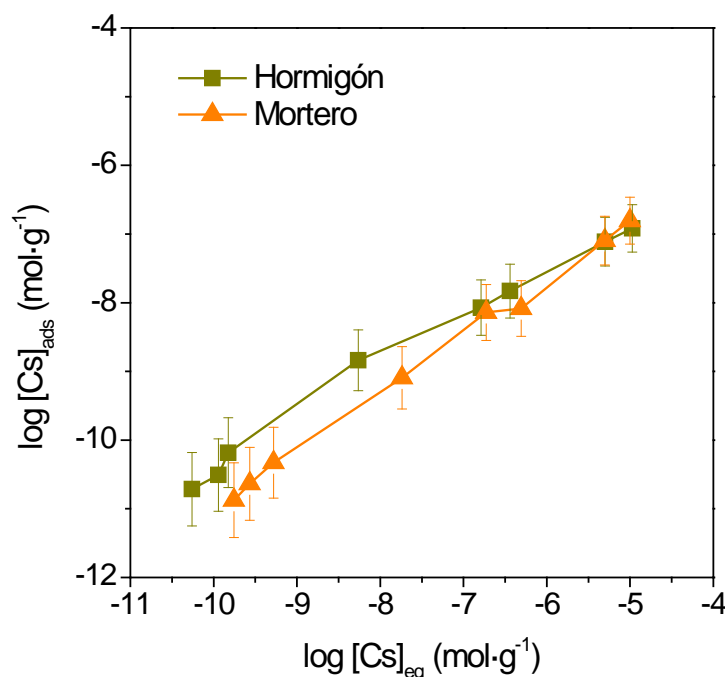


Figura 4.5. Isotermas de sorción de ^{137}Cs en hormigón y mortero.

Como ya se había comentado, el valor relativamente bajo de los coeficientes de distribución para el cesio puede deberse a la presencia de iones Na^+ y K^+ en las aguas, iones que compiten con el cesio por los sitios de sorción.

4.4.2. ISOTERMAS DE SORCIÓN DE $^{233}\text{U(VI)}$ EN HORMIGÓN Y MORTERO

La Figura 4.6 muestra las isotermas de uranio en el mortero y hormigón. Las isotermas siguen la misma evolución sobre ambos materiales. La capacidad del hormigón y el mortero es muy alta para retener al uranio, siendo superior para el hormigón. Los valores de R_d obtenidos en este estudio a altas concentraciones podrían estar afectados por la baja solubilidad del uranio a los valores de pH experimentales (12,45 para hormigón y 12,26 en el mortero), controlada por el uranato de calcio, cuya fase sólida ya ha sido identificada y caracterizada en el trabajo de Moroni y Glasser (1995), y con las elevadas concentraciones de calcio en el agua de equilibrio, se favorece la formación de fases sólidas de uranio (Berner, 2002). Sin embargo, no hay signos claros de precipitación al observar las características de las isotermas, ya que las pendientes tienen valores próximos a 1, siendo $1,0 \pm 0,1$ para ambos materiales.

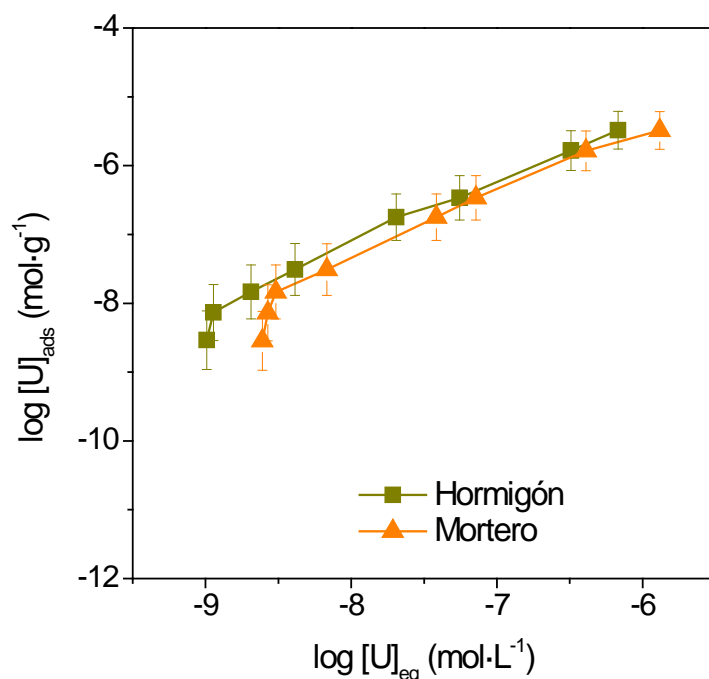


Figura 4.6. Isotermas de sorción de ^{233}U en hormigón y mortero.

Aun así, es importante tener presente que en estudios previos (Tits et al., 2008) indicaron la similitud entre los valores de R_d obtenidos en experimentos de sorción y los obtenidos en experimentos de co-precipitación.

4.4.3. ISOTERMAS DE SORCIÓN DE $^{60}\text{Co(II)}$ EN HORMIGÓN Y MORTERO

En la Figura 4.7 se presentan las isotermas de ^{60}Co . El mortero presenta mayor capacidad de sorción que el hormigón, para todo el rango de concentraciones, en concordancia con los valores encontrados en la cinética. Las pendientes de estas isotermas sufren un incremento a concentraciones más elevadas. Considerando todos los puntos, las pendientes son $1,2 \pm 0,2$ para el hormigón y $1,1 \pm 0,2$ para el mortero.

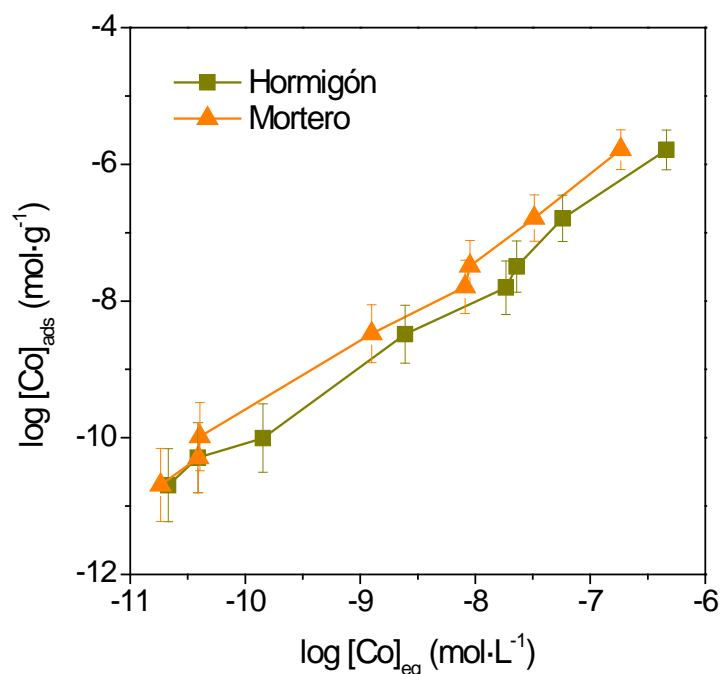
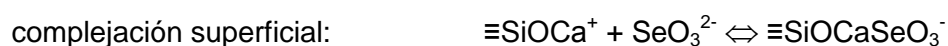
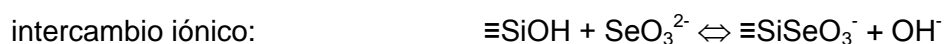


Figura 4.7. Isotermas de sorción de ^{60}Co en hormigón y mortero.

No existen, o no se han encontrado, estudios de sorción de cobalto en la literatura abierta, para poder comparar con los datos obtenidos en este estudio. Pero, como ocurre en otros sólidos, la sorción del cobalto se podría producir tanto por intercambio iónico como por complejación superficial. Por su analogía con el níquel también se puede esperar la existencia de fases mixtas Al-Co. La adsorción del cobalto es lineal a bajas concentraciones pero podría haber (co)precipitación en las concentraciones más elevadas.

4.4.4. ISOTERMAS DE SORCIÓN DE $^{75}\text{Se(IV)}$ EN HORMIGÓN Y MORTERO

La Figura 4.8 muestra las isotermas de selenio en mortero y hormigón. Las isotermas de selenio son prácticamente iguales sobre los dos materiales, sólo ligeramente superior sobre el mortero. La pendiente de las isotermas es 1, indicando una adsorción lineal. Según Poiteau et al. (2006), pueden tener lugar dos tipos de sorción de selenito sobre un material cementante, tal y como muestran las siguientes reacciones de equilibrio:



En los trabajos de Bonhoure et al. (2002), y Macé (2006), se sugiere que el intercambio iónico es el proceso mayoritario en la sorción del selenito sobre el cemento. También puede incorporarse por sustitución de sulfatos.

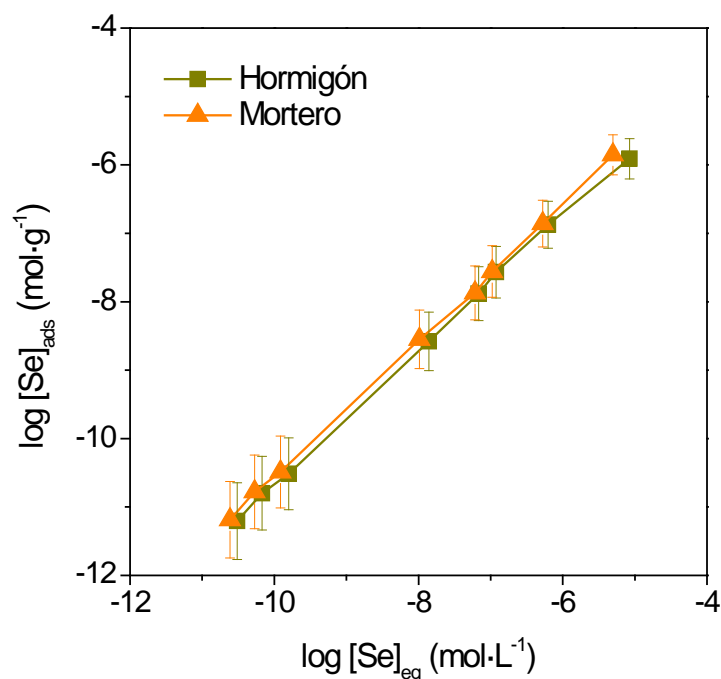


Figura 4.8. Isotermas de sorción de ^{75}Se en hormigón y mortero.

Las pendientes de estas isotermas tienen valores iguales a 1, siendo $1,0 \pm 0,1$ para el hormigón y $1,0 \pm 0,1$ para el mortero.

4.5. CONCLUSIONES

En éste Capítulo se han presentado los resultados experimentales de sorción realizados sobre hormigón y mortero con cuatro radionucleidos muy importantes desde el punto de vista de la seguridad de un almacenamiento de residuos radiactivos: ^{137}Cs , ^{75}Se , ^{233}U , y ^{60}Co .

Este estudio es relevante porque, para los materiales utilizados en el almacenamiento de residuos de baja y media actividad de El Cabril, hasta este momento, no existía una base de datos de sorción, en función de la concentración del radionucleidos y obtenidas en condiciones reductoras, que son las representativas de un sistema con cemento.

Los estudios cinéticos preliminares han demostrado que el uranio es el único elemento que presenta una sorción rápida, ya que prácticamente se establece el equilibrio al cabo de 1 día de contacto. En cambio, los demás elementos estudiados necesitan entre 2 y 4 semanas para alcanzar el equilibrio de sorción. Este dato es también relevante ya que existen muchos datos en la literatura, obtenidos a tiempos experimentales más cortos y, por tanto, no representativos.

Una vez determinado el tiempo de contacto del sistema agua/sólido/radionucleido se han realizado isotermas de sorción, como modelo empírico para identificar el comportamiento de sorción de los radionucleidos estudiados, cubriendo un rango de concentraciones de aproximadamente entre $1 \cdot 10^{-10}$ M hasta $5 \cdot 10^{-5}$ M. En algunos casos la sorción es no lineal, sugiriendo dos sitios de sorción en el sólido, ó la sorción de varias especies ó (co)precipitación, según los casos.

En particular, se ha observado que la sorción de los trazadores estudiados en los dos materiales es $\text{U} > \text{Co} > \text{Cs} > \text{Se}$.

El uranio es un elemento con una química acuosa bastante complicada. La mayor sorción observada para el uranio puede deberse a que, en condiciones hiperalcalinas, y en presencia de carbonatos y sulfatos, y a las concentraciones de calcio presentes, puede producirse la precipitación de uranatos, que podría en parte ser responsable de los altos valores de R_d medidos, aunque no haya claras señales de precipitación en las isotermas.

El cobalto presenta una capacidad de sorción apreciable, fundamentalmente en el mortero. Como en otros materiales, el cobalto puede adsorberse tanto por intercambio catiónico como por complejación superficial. Las isotermas parecen indicar que a bajas

concentraciones la adsorción es lineal. A concentraciones más altas, podrían tener lugar fenómenos de (co)precipitación.

El cesio muestra una adsorción no lineal tanto en el mortero como en el hormigón. No presenta elevada sorción sobre ambos materiales ya que se adsorbe fundamentalmente por intercambio catiónico, y las aguas en equilibrio con los mismos contienen gran cantidad de iones Na^+ y K^+ que compiten con él por los sitios de sorción. En principio, se espera que al ir envejeciendo el cemento, y lixiviándose el sodio y potasio, irá aumentando su capacidad para retener el cesio.

El selenio, que se encontrará como selenito en las condiciones geoquímicas esperadas en un almacenamiento, presenta valores de R_d no muy altos, pero no despreciables considerando su naturaleza aniónica. Procesos de intercambio con otros aniones (OH^- o sulfatos) pueden ser los responsables de la retención de este anión. Como se aprecia en las isotermas, la adsorción del selenio es lineal en todo el rango de concentraciones analizadas, en los dos materiales.

Los datos obtenidos en este estudio, proporcionan parámetros de sorción que pueden utilizarse en los códigos geoquímicos para valorar el comportamiento a largo plazo de un almacenamiento de residuos y son fundamentales para los cálculos de dosis y la Evaluación del Comportamiento de los almacenamientos.

Como estudios futuros, para obtener más información sobre los mecanismos de adsorción sería necesario realizar estudios de sorción adicionales en función del pH y fuerza iónica de la solución, de esta forma se obtiene información sobre los mecanismos de adsorción y es posible realizar modelización de los procesos. Esto permitiría la obtención de datos termodinámicos indispensables en la simulación de la evolución geoquímica del sistema. También sería importante completar estos estudios de sorción con ensayos de desorción, de forma que se cuantifique la reversibilidad de la reacción, cuya condición, de forma conservativa, se presupone.

Capítulo 5 – Sorción y complejación de $^{239}\text{Np(IV)}$ en presencia de ácido glucónico

Capítulo 5

Sorción y complejación de $^{239}\text{Np(IV)}$ en presencia de ácido glucónico.

5.1. INTRODUCCIÓN

El neptunio en un almacenamiento de residuos radiactivos es de especial relevancia debido a su largo periodo de semidesintegración ($t_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$ años) y a su elevada toxicidad. Es también un elemento sensible a las condiciones redox. En las condiciones alcalinas esperadas en un almacenamiento de baja y media actividad, el estado de oxidación predominante del neptunio será Np(IV) , de acuerdo con las bases de datos termodinámicas de este actínido (Guillaumont et al., 2003). Por analogía con otros actínidos tetravalentes y otros ligandos (como por ejemplo el ácido isosacarínico) se espera la formación de complejos muy estables con ligandos orgánicos presentes en el cemento, como el ácido glucónico (GLU), (Vercammen et al., 2001; Warwick et al., 2004; Tits et al., 2005; Colàs et al., 2011). La estabilidad de dichos complejos aumenta en presencia de Ca, catión presente en el agua en equilibrio de morteros y hormigones. La formación de complejos ternarios con actínidos tetravalentes (An(IV)), Ca-An(IV)-GLU , ya ha sido descrita para el Th(IV) (Vercammen et al., 2001; Tits et al., 2005).

El ácido glucónico es un ácido hidrocarboxílico, cuya función como aditivo del cemento es, en forma de sal sódica (gluconato sódico, Na-GLU), aumentar la fluidez del cemento como superplastificante (Ramachandran y Feldman, 1984). La relación agua/cemento de un hormigón ó mortero es un parámetro que tiene gran influencia en las características del producto final, sobre todo en las propiedades de fraguado, durabilidad y resistencia. Con el empleo de aditivos como el Na-GLU se consigue que

la relación agua/cemento de la mezcla disminuya. Estos productos añadidos a los morteros o a los hormigones, en el momento del amasado, son capaces de neutralizar las cargas eléctricas de los granos de cemento y, por consiguiente, su capacidad de floculación, liberando así el agua atrapada entre los flóculos del cemento que queda disponible para aumentar la fluidez del hormigón ó el mortero. Esto hace que el producto final sea mas compacto, con menor porosidad, y por lo tanto, se convierte en un material más eficaz para reducir la movilidad de los radionucleidos.

La fórmula molecular del ácido glucónico se presenta en la Figura 5.1. El Na-GLU posee excelentes propiedades como agente complejante, siendo un conocido quelante del calcio. Varios autores han demostrado que el gluconato forma complejos muy estables con los actínidos, especialmente los tri- y tetravalentes (Baston et al., 1992; Felmy, 2004; Warwick et al., 2004; Tits et al., 2005).

Figura 5.1. Estructura química del ácido glucónico.

A pesar de la relevancia del Np(IV) y del GLU en los almacenamientos de residuos radiactivos donde los materiales cementantes están muy presentes, no hay estudios experimentales publicados sobre la formación de complejos entre el neptunio y el ácido glucónico. Por este motivo, el objetivo de este estudio es la investigación de la complejación de Np(IV) con GLU en condiciones hiperalcalinas y reductoras. Se realizan experimentos en presencia y ausencia de Ca, con el objetivo de evaluar la formación de los complejos Np(IV)-GLU y Ca-Np(IV)-GLU en dichas condiciones, mediante una serie de experimentos de sorción en batch realizados a diferentes valores de pH y variando las concentraciones de GLU y calcio. Asimismo, se ha estudiado la cinética de sorción y el efecto de la relación sólido/líquido en la sorción del Np(IV). La concentración de GLU, asumiendo que se encuentre completamente en el agua intersticial, puede llegar a ser superior a 10^{-2} M, aunque el GLU se adsorbe parcialmente sobre la superficie del cemento y disminuyendo su concentración (Wieland y Van Loon, 2003).

En nuestro caso, el Np(IV), nos sirve también como representante de los actínidos tetravalentes. Los ensayos se han realizado con el isótopo ^{239}Np , que presenta una

elevada actividad específica, lo que permite su detección en concentraciones sumamente bajas, pero que tiene un periodo de semidesintegración de 2,35 días. Por tanto, para poder trabajar con el ^{239}Np , fue necesario obtenerlo periódicamente a través de la técnica de “milking” del ^{243}Am (periodo de semidesintegración de 7370 años). Se partía de $^{239}\text{Np(V)}$, que se redujo a $^{239}\text{Np(IV)}$ con ditionito de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Para conocer la influencia que la presencia del agente reductor podía tener sobre la sorción se han realizado también cinéticas de sorción de un elemento tetravalente (y que por lo tanto no es preciso reducir) como es el Th en presencia y ausencia del ditionito de sodio. El isótopo utilizado ha sido el $^{228}\text{Th(IV)}$.

Todos los experimentos se llevaron a cabo en una cámara de guantes con atmósfera controlada de nitrógeno (O_2 , $\text{CO}_2 < 5$ ppm), a una temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Este estudio se realizó en su totalidad en el centro de investigación PSI-LES (Suiza).

5.2. OBTENCIÓN (EXTRACCIÓN) DEL ^{239}Np

Las soluciones de ^{239}Np se obtuvieron a partir del ^{243}Am (Eckert & Ziegler, Isotope Products, USA) mediante extracción por solvente (Sill, 1966). El método de separación se basa en la capacidad del neptunio para formar complejos estables, en medio ácido, con las aminas de cadena larga, mientras que el americio no se compleja. El ^{243}Am es un emisor alfa que se desintegra en ^{239}Np . Debido a la gran diferencia en el periodo de semidesintegración de padre e hijo, se acaba por establecer un equilibrio secular entre ambos, es decir se igualan las actividades de ambos. Por tanto, periódicamente se podía extraer el ^{239}Np . Esta técnica de extracción se denomina “milking”. Para obtener la actividad máxima se recomienda dejar equilibrar la solución un tiempo de siete veces el periodo del hijo.

El ^{239}Np se estabiliza con ácido clorhídrico, y se extrae de la fase acuosa con triisooctilamina (TIOA) en xileno formándose una fase orgánica que se separa mediante un embudo de decantación. A continuación, el neptunio es re-extraído con agua Milli-Q. A esa fase acuosa, conteniendo el Np(V), se le añadió HNO_3 concentrado, para posteriormente evaporar la disolución hasta sequedad total. Esta evaporación hay que realizarla evitando llegar a ebullición, por lo cual se utilizó una lámpara IR para así poder controlar la temperatura del proceso. Además este proceso sirve para oxidar la materia orgánica que pueda estar presente en la solución de neptunio. Finalmente, el neptunio fue diluido con 20 mL de HCl 0,1 M, obteniendo así la solución del trazador como $^{239}\text{Np(V)}$. La pureza radioquímica de la solución final de ^{239}Np

obtenida fue determinada en cada experimento mediante espectroscopia gamma, dando como resultado en todos los casos un contenido en ^{243}Am inferior al 5%.

La concentración de la solución inicial de ^{243}Am fue de $3,4 \cdot 10^{-7}$ M y la actividad aproximada del ^{239}Np extraído de ~ 37 MBq / 20 mL.

En todos los experimentos se mantuvieron las condiciones reductoras necesarias para mantener el neptunio en estado de oxidación tetravalente, mediante la adición del volumen necesario de una solución 0,1 M de ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) (Sigma Aldrich), y obtener una concentración final de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, por muestra, de $5 \cdot 10^{-3}$ M. Esta concentración genera las condiciones necesarias de Eh para asegurar que el Np esté como Np(IV) durante las condiciones experimentales.

5.3. CINÉTICAS Y ESTUDIO DEL EFECTO DE $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ EN LA SORCIÓN DE $^{228}\text{Th(IV)}$ Y $^{239}\text{Np(IV)}$

Para conocer si la presencia en solución del agente reductor ditionito sódico, influía en la sorción de los actínidos tetravalentes estudiados, se realizaron cinéticas de sorción en resina de intercambio catiónico Bio-Rad 50W-X2, material que ha sido ampliamente utilizado en ensayos similares (Vercammen et al, 2001). Previamente a su utilización, la resina fue pretratada para eliminar las impurezas que pudiera contener mediante lavados sucesivos con soluciones de HCl 1 M, NaOH 1M y agua, y acondicionada antes de cada experimento con la solución de equilibrio correspondiente. Finalmente, la resina ya acondicionada fue filtrada, secada en un horno a 40°C y molida en un mortero de ágata hasta obtener un fino polvo.

Los ensayos cinéticos se han llevado a cabo a pH 13,3 con Th(IV) en ausencia y presencia de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ y con Np(IV) (con presencia del ditionito). El muestreo se realizó en intervalos de tiempo regulares. Los resultados de estos experimentos permitieron definir las condiciones de trabajo para los experimentos de sorción en presencia de GLU. Las condiciones experimentales de estos ensayos están detalladas en la Tabla 5.1.

A partir de una suspensión de la resina Bio-Rad con una relación S:L de 10^{-4} kg·L $^{-1}$ agitada vigorosamente, se obtuvieron alícuotas de 4 mL en tubos de centrifuga de polialómero. Estos tubos (Beckman Instruments) se lavaron previamente con Deconex (Borer Chemie) y se dejaron durante un día en HCl 0,1 M, y antes de su uso se volvieron a lavar con agua Mili-Q. En los ensayos con ditionito se les añadió 2 mL de la

solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 0,1 M y 34 mL de NaOH 0,3 M. En ausencia de ditionito se añadió NaOH hasta completar los 40 mL. Después de añadir el trazador (^{228}Th ó ^{239}Np) los tubos se mantuvieron en agitación continua.

El ^{228}Th , emisor α con un periodo de semidesintegración de 1,91 años, se compró a Eckert & Ziegler Isotope Products, USA.

Tabla 5.1. Condiciones experimentales de los ensayos para estudiar la cinética y el efecto del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Radionucleido	$[\text{An(IV)}]_0$ (M)	S:L ($\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Tiempo de equilibrio (días)
Th(IV)	$3,7\cdot 10^{-9}$	$1\cdot 10^{-4}$	1 – 11
Np(IV)	$1,5\cdot 10^{-11}$	$1\cdot 10^{-4}$	1 – 9

Para separar el sólido del líquido y obtener las alícuotas del conteo las muestras se centrifugaron a 90000 g durante 1 hora. La actividad de los trazadores ^{228}Th ó ^{239}Np en las soluciones sobrenadantes se analizaron mediante conteo por centelleo líquido utilizando un contador Tri-CarbTM 2750A (Perkin Elmer, EEUU), equipado con un discriminador de partículas alfa-beta. Como líquido de centelleo se usó Ultima Gold XR (Perkin Elmer), siempre en una relación 1:3. Las muestras de ^{228}Th se almacenaron durante un mes (antes de añadir el líquido de centelleo) para permitir que el ^{228}Th alcanzara el equilibrio secular con sus hijos, porque al igual que en el caso del ^{243}Am y ^{239}Np , el periodo de semidesintegración del isótopo “padre”, en este caso el ^{228}Th , es mucho mayor que el de los isótopos “hijos”, y por tanto se igualarán las actividades.

El pH de las muestras se determinó con un electrodo combinado de vidrio Metrohm, calibrado con sus tampones. Para la medida del Eh, se utilizó un electrodo red-ox combinado Metrohm con referencia Ag/AgCl.

En estos experimentos también se determinó la actividad de ambos radionucleidos adsorbida en los tubos donde se realizaron los ensayos. Para ello los tubos utilizados se vaciaron después del muestreo y a continuación se lavaron con 10 mL de soluciones idénticas a las usadas en el ensayo de sorción pero sin trazador radiactivo y se añadieron 20 mL de HCl 1 M, de forma que se desorbiese el trazador de las paredes de los tubos. Después de un día de agitación se midieron dos muestras a las que, al ser ahora el medio ácido, se añadió como líquido de centelleo Ultima Gold AB (Perkin Elmer). En el caso del $^{239}\text{Np(IV)}$ la adsorción sobre las paredes de los tubos

fue alta, entre el 20-25%, por lo que se determinó la actividad adsorbida sobre cada uno de los tubos y se realizó la corrección necesaria.

La sorción del ^{228}Th y del ^{239}Np se cuantificó midiendo el coeficiente de distribución R_d según la ecuación 2.3 (Capítulo 2). Puesto que estos coeficientes, obtenidos en ausencia de ligando orgánico, representan el valor de referencia, los denominaremos R_d^0 :

$$R_d = \left(\frac{A_{\text{inic}} - A_{\text{bote/tubo}} - A_{\text{eq}}}{A_{\text{eq}}} \right) \cdot \left(\frac{V}{m} \right) \quad (5.1)$$

La Figura 5.2 presenta gráficamente los resultados experimentales de la cinética de sorción del $^{228}\text{Th(IV)}$ sobre resina Bio-Rad 50W-X2, en ausencia y presencia del agente reductor ditionito de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, en una concentración de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Los valores de R_d obtenidos han sido muy similares en ambos casos ($\log R_d^0 \sim 4,5 - 5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$), indicando que el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ no tiene efecto apreciable en la sorción del Th(IV). Observando los resultados presentados en esta misma Figura 5.2, se aprecia que el equilibrio en el sistema se alcanza rápidamente, indicando una rápida y elevada sorción del radionucleido en la resina.

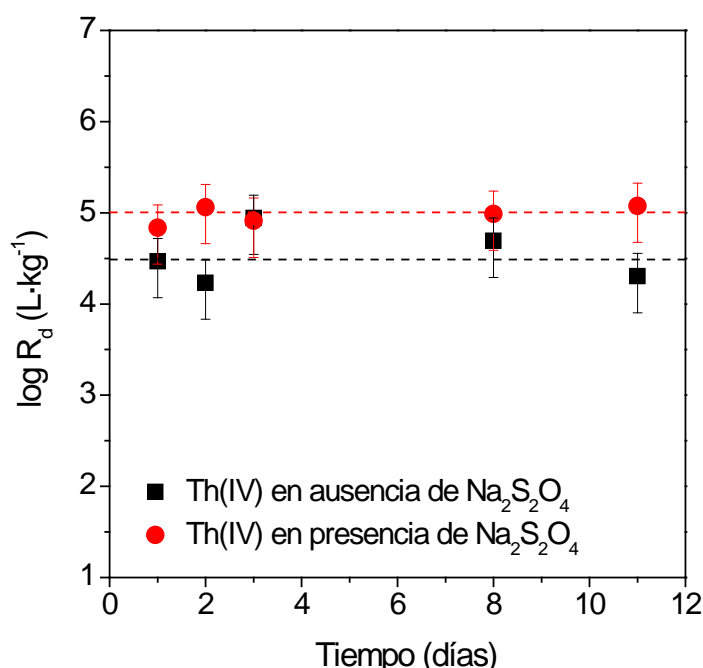


Figura 5.2. Cinéticas de sorción de Th(IV) en resina Bio-Rad en presencia y ausencia de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

En la Figura 5.3 se presentan los resultados de la cinética de sorción de Np(IV) en resina Bio-Rad en presencia de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, comparándolos con los obtenidos para el Th(IV) también en presencia de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

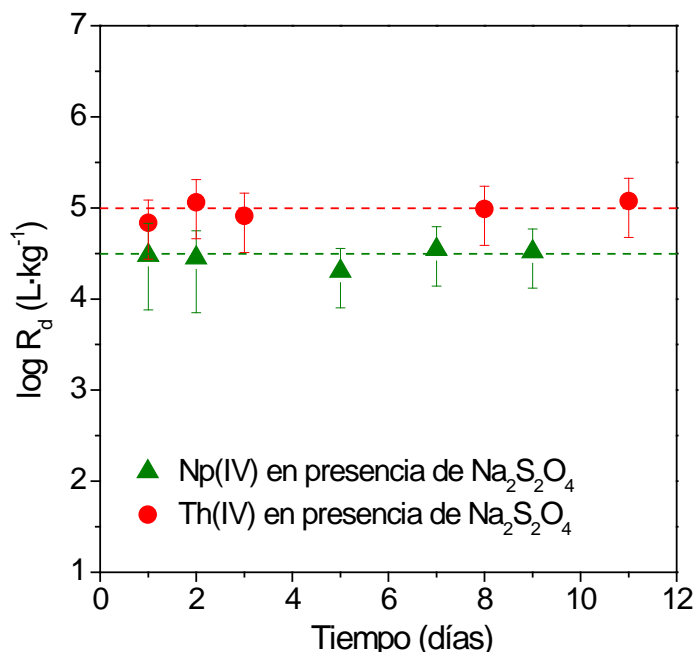


Figura 5.3. Cinéticas de sorción de Np(IV) y Th(IV) en presencia de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Se observa que el valor de $\log R_d$ para la sorción de Np(IV) es prácticamente constante con el tiempo. Para todos los tiempos, se aprecia que la sorción de Np(IV) en resina Bio-Rad, es ligeramente inferior, aproximadamente 0,5 unidades logarítmicas, a la sorción que presenta el Th(IV), aunque en ambos casos la sorción es muy alta.

Al igual que ocurre con el Th(IV), el equilibrio en el sistema se alcanza aproximadamente después de dos días de contacto. Por ello, para los ensayos con GLU, el tiempo de contacto considerado experimentalmente fue de dos días.

5.4. EFECTO DE LA RELACIÓN S:L EN LA SORCIÓN DE $^{239}\text{Np(IV)}$

Siguiendo la misma metodología del apartado anterior, se ha estudiado el efecto que tiene la relación sólido:líquido (S:L) del sistema en la capacidad de sorción, valores de R_d . Para ello se realizaron experimentos de sorción de Np(IV) en muestras con diferentes cantidades de resina.

La concentración del $^{239}\text{Np(IV)}$ fue de $6,4 \cdot 10^{-12}$ M, y partiendo de la relación S:L del ensayo anterior ($1 \cdot 10^{-4}$ M) se llegó hasta la relación $2 \cdot 10^{-2}$ M. El tiempo de contacto, a la vista del resultado de la cinética anterior, se estableció en dos días, y el pH se ajustó con NaOH 1M a 13,3.

La Figura 5.4 muestra los resultados experimentales. Se observa que al aumentar la relación S:L, el valor de R_d disminuye. Este comportamiento está aun sin explicar, pero estudios previos de sorción de Th(IV) en calcita han indicado que la especiación acuosa del actínido no se ve afectada por dicho comportamiento del sistema (Tits et al., 2002). Por lo tanto los complejos formados entre el Np(IV) y el GLU pueden estudiarse utilizando el método Schubert (Schubert y Lindenbaum, 1952), que permite determinar la estequiometría y las constantes de estabilidad de los complejos Np(IV)-GLU, siempre que los valores del coeficiente de distribución medidos en ausencia de ligando orgánico (R_d^0) y con él (R_d) hayan sido obtenidos de experimentos considerando la misma relación sólido:líquido.

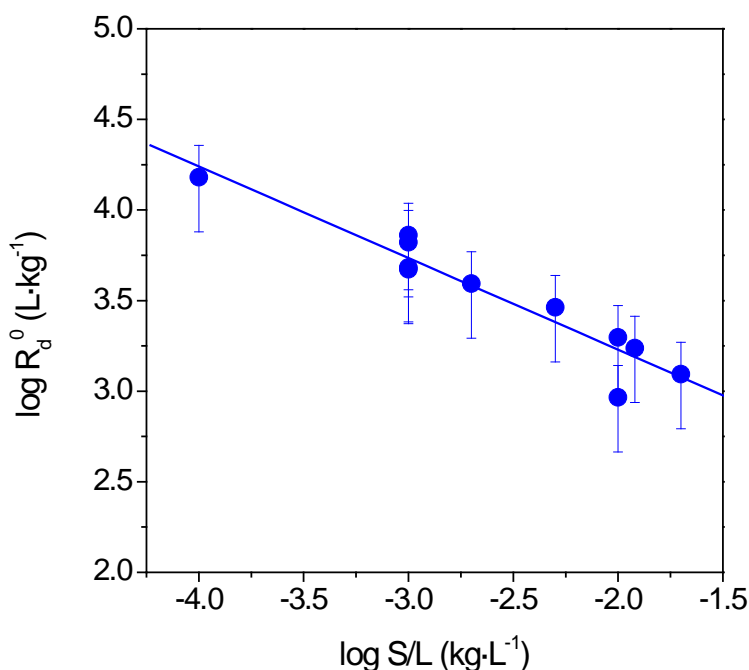


Figura 5.4. Efecto de la relación S:L en la sorción de Np(IV) en resina Bio-Rad en ausencia de GLU.

Debido a la baja concentración de ^{239}Np que se utilizó en los experimentos, se puede considerar válida la aproximación de que su sorción es lineal. Además es importante considerar que, debido a la carga negativa superficial que posee la resina de intercambio catiónico utilizada, no se espera sorción en la resina ni del ligando

orgánico, GLU (en forma aniónica en solución: GLU^-), ni del complejo metal-ligando que se forme en solución, y por tanto es posible aplicar el método Schubert.

5.5. EFECTO DE LA COMPLEJACIÓN CON GLUCONATO EN LA SORCIÓN DE $^{239}\text{Np(IV)}$ EN AUSENCIA DE Ca: DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA Y LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Np(IV)-GLU

5.5.1. TEORIA SOBRE LA DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA Y LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Np(IV)-GLU

Como se ha detallado en el Capítulo 2, se ha utilizado el método de Schubert para determinar la estequiometría y las constantes de estabilidad de los complejos Np(IV)-GLU formados. El método se basa en analizar el efecto que produce el ir aumentando la concentración del ligando sobre la sorción del radionucleido en la fase sólida. El descenso en la sorción causado por la formación de los complejos en la fase acuosa puede ser directamente relacionado con la estequiometría y las constantes de estabilidad del complejo. La aplicación del método de Schubert requiere que:

- el sistema químico se encuentre en el equilibrio,
- la sorción del radionucleido (en nuestro caso) sobre la fase sólida sea lineal,
- la reacción de sorción sea reversible, y
- ni el ligando libre ni el complejo se adsorban sobre la fase sólida.

Las ecuaciones generales, presentadas en el Capítulo 2, se convierten en el caso del Np(IV) y GLU y ausencia de Ca, en las siguientes:

- complejación Np(IV)-GLU :



- la constante de complejación (a $I = 0,3 \text{ M}$):

$$^*\beta_{1,m,n}^0 = \frac{[\text{Np(OH)}_m(\text{GLU})_n^{4-m-n}] \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{Np}^{4+}] \cdot [\text{GLU}^-]^n} \cdot \frac{Y_{\text{Np(OH)}_m(\text{GLU})_n^{4-m-n}} \cdot Y_{\text{H}^+}^m}{Y_{\text{Np}^{4+}} \cdot Y_{\text{GLU}^-}^n} \quad (5.3)$$

$$\text{- el } R_d: \log R_d = \log R_d^0 - \log \left(1 + \frac{\beta_{1,m,n}^*}{A \cdot [H^+]^n} \cdot [GLU^-]_{\text{libre}}^n \right) \quad (5.4)$$

$$\text{- en relación lineal: } \log \left(\frac{R_d^0}{R_d} - 1 \right) = \log \left(\frac{\beta_{1,m,n}^*}{A} \right) + n \cdot \log [GLU^-] \quad (5.5)$$

5.5.2. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL

Una vez determinado el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio en el sistema formado por el Np(IV), la resina Bio-Rad y el agua en equilibrio, se llevaron a cabo experimentos de sorción de Np(IV) en presencia de GLU, a dos valores de pH, 13,3 y 11. Se utilizó la resina de intercambio Bio-Rad como sólido sorbente, obteniendo suspensiones con relaciones S:L de 10^{-3} ó 10^{-2} kg·L⁻¹, dependiendo del experimento (ver Tabla 5.2). El ácido glucónico empleado fue adquirido como sal sódica, Na-GLU (Merck AG, Suiza). El rango de concentración de GLU estudiado fue desde 10^{-7} hasta 10^{-3} M.

Tabla 5.2. Condiciones experimentales de los ensayos de sorción de Np(IV) en presencia de GLU (Tiempo de equilibrio: 2 días)

pH	Eh (mV)	[Np(IV)] ₀ (M)	Relación S:L (kg·L ⁻¹)
13,3	-1011 ± 50	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-3}$
13,3	-965 ± 50	$5,3 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-2}$
11	-813 ± 50	$5,4 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Igual que en los ensayos anteriores, 4 mL de la suspensión de la resina (con S:L = $2 \cdot 10^{-3}$ kg·L⁻¹ o $2 \cdot 10^{-2}$ kg·L⁻¹) tomados agitando vigorosamente la suspensión, se mezclaron con las cantidades necesarias de NaOH 0,3 M (para el ensayo a pH = 13,3) o con NaOH 10^{-3} M (para el pH = 11) para obtener las relaciones especificadas en la Tabla 5.2. La fuerza iónica en las muestras con pH 11 se fijó con NaClO₄ 3 M. Se fue variando la concentración de GLU (hasta cubrir el rango 10^{-7} – 10^{-3} M), y se añadió el ²³⁹Np (la concentración final fue ligeramente distinta al provenir de diferentes “milking”).

Después de los dos días de contacto se procedió igual que en los apartados anteriores para obtener el coeficiente de distribución. Pero, además, la sorción sobre

los tubos se consideró una fuente adicional de datos para determinar las constantes de formación y la estequiometría de los complejos Np(IV)-GLU. Los valores de R_d para la sorción en los botes y/o tubos se calcularon asumiendo una relación S:L de $10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$. La ecuación (2.3) se modifica para poder calcular este R_d :

$$R_{d \text{ bote/tubo}} = \left(\frac{A_{\text{bote/tubo}}}{A_{\text{eq}}} \right) \cdot 10 \quad (5.6)$$

donde $A_{\text{bote/tubo}}$ es la actividad del radionucleido adsorbida en el tubo de centrifuga o en el bote ($\text{cpm} \cdot \text{mL}^{-1}$), A_{eq} es la actividad del radionucleido en solución en el equilibrio ($\text{cpm} \cdot \text{mL}^{-1}$), y 10 es el valor del término $(1/(S:L))$. Esta aproximación ha sido la utilizada en trabajos previos (Vercammen et al, 2001).

Los resultados de los experimentos se presentan en las Figura 5.5 y Figura 5.6. En dichas figuras también se incluyen los valores de R_d determinados a partir de la actividad de ^{239}Np adsorbida en los tubos. Se observa que se produce el mismo comportamiento de sorción del neptunio en presencia de GLU tanto en la resina como en los tubos, es decir, el efecto del ligando orgánico se hace también presente en la sorción de Np(IV) en el tubo, con lo cual, los valores de R_d en los tubos también pueden considerarse en el análisis de datos.

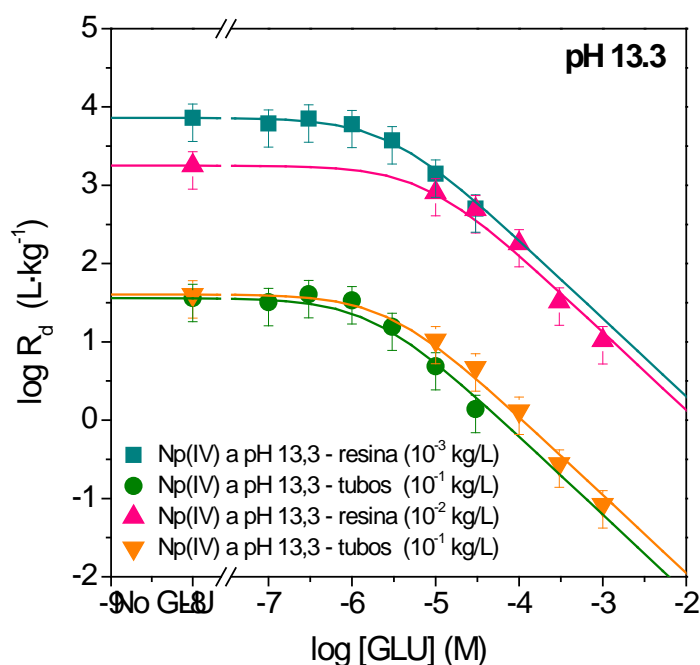


Figura 5.5. Influencia del GLU en la sorción de Np(IV) en resina Bio-Rad y en los tubos a pH = 13,3.

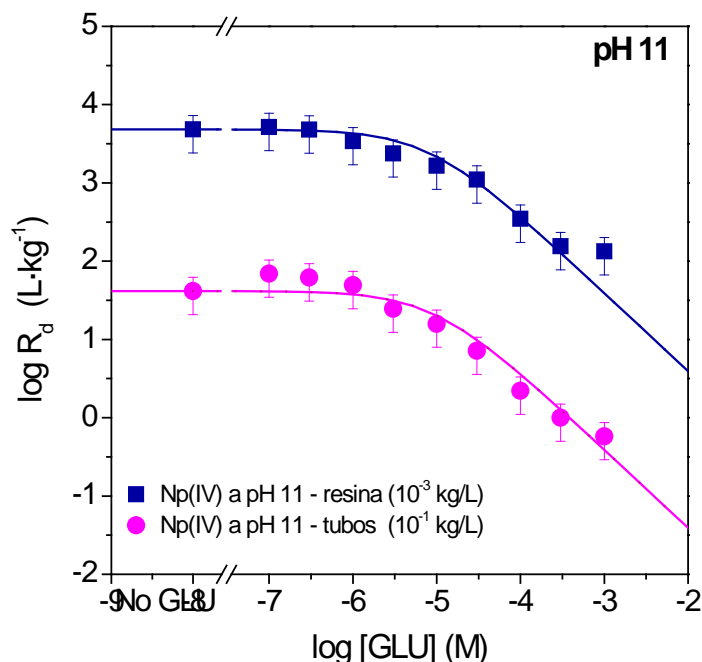


Figura 5.6. Influencia del GLU en la sorción de Np(IV) en resina Bio-Rad y en los tubos a pH = 11,0.

Como puede observarse en la Figura 5.5 el valor de R_d^0 para el experimento con una relación S:L de $10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ difiere aproximadamente 0,5 unidades logarítmicas del R_d^0 para el experimento con relación S:L superior, $10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, valor consistente con los ensayos descritos anteriormente. Pero esta diferencia no produce ningún efecto en la determinación de la estequiometría y las constantes de formación de los complejos Np(IV)-GLU. Esto queda corroborado por los datos de sorción sobre los tubos en los mismos ensayos, presentados en la Figura 5.5.

Las gráficas obtenidas a ambos valores de pH, 13,3 (Figura 5.5) y 11,0 (Figura 5.6), muestran que el efecto del GLU en la sorción de Np(IV) es prácticamente inexistente hasta una concentración de GLU de aproximadamente 10^{-6} M , y que a partir de esta concentración de GLU, el valor del R_d comienza a disminuir. Dicha disminución del valor del R_d , que tiene lugar al aumentar la concentración de GLU, se plasma en una pendiente constante, la cuál se obtiene al ajustar los datos con la ecuación 5.5 de este capítulo. Los valores de n obtenidos (pendiente de las gráficas), para los experimentos a pH = 13,3 y 11,0 fueron 1.08 ± 0.15 y 0.92 ± 0.15 , respectivamente. Estos resultados indican claramente que, en ausencia de Ca, tiene lugar la formación de un complejo Np(IV):GLU en una relación 1:1, en concordancia con estudios previos realizados en

sistemas como Th(IV)-, U(IV)- y Pu(IV)-GLU (Cross et al., 1989; Moreton, 1993; Greenfield et al., 1995; Warwick et al., 2004; Gaona et al., 2008; Colàs et al., 2011).

Una vez determinado el valor de las pendientes, dicho valor de n se redondeó a un número entero, en este caso a $n = 1$, y se volvieron a ajustar los datos experimentales de nuevo, para así obtener el logaritmo de la constante de estabilidad condicional, $\log \beta$, como se explicó en el Capítulo 2, cuyos valores se presentan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Constantes de estabilidad condicionales ($\log^* \beta'_{1,m,1}$ y $\log^* \beta_{1,4,1}$) calculadas a partir de los resultados experimentales de los diferentes ensayos, y constante de estabilidad estándar ($\log^* \beta^0_{1,m,1}$) para la formación del complejo $\text{Np}(\text{OH})_4\text{GLU}^-$ de acuerdo con la reacción (5.2).

pH	Sorbente	S:L (kg·L ⁻¹)	I	R_d^0 (L·kg ⁻¹)	$\log^* \beta'_{1,m,1}$	$\log^* \beta_{1,4,1}$
13,3	Resina	10 ⁻³	0,3 M NaOH	$(7,3 \pm 3.7) \cdot 10^3$	$48,48 \pm 0,15$	$-4,35 \pm 0,15$
13,3	Resina	10 ⁻²	0,3 M NaOH	$(1,8 \pm 0.9) \cdot 10^3$	$48,04 \pm 0,16$	$-4,81 \pm 0,16$
13,3	Tubos	0,1	0,3 M NaOH	$(3,7 \pm 1.9) \cdot 10^1$	$48,68 \pm 0,15$	$-4,14 \pm 0,15$
13,3	Tubos	0,1	0,3 M NaOH	$(4,1 \pm 2.0) \cdot 10^1$	$48,48 \pm 0,16$	$-4,34 \pm 0,16$
11	Resina	10 ⁻³	0,3 M NaClO ₄	$(5,1 \pm 2.6) \cdot 10^3$	$39,18 \pm 0,15$	$-4,75 \pm 0,15$
11	Tubos	0,1	0,3 M NaClO ₄	$(4,9 \pm 2.5) \cdot 10^1$	$39,11 \pm 0,15$	$-4,81 \pm 0,15$

A partir de las constantes de estabilidad condicionales obtenidas, y mediante la correlación lineal entre ellas, $\log^* \beta'_{1,m,1}$, y el pH, se obtiene una gráfica, presentada en la Figura 5.7, cuya pendiente proporciona el número de protones que participan en la reacción de complejación, m , tal como se describe en la reacción 5.2.

Por tanto, en presencia de GLU y en ausencia de Ca, se obtiene un valor para m próximo a 4 para la formación del complejo Np(IV)-GLU. Teniendo en cuenta este valor de m , que nos proporciona la estequiometría del complejo formado, y el pH en cada experimento, se calcularon los valores de $\log^* \beta'_{1,4,1}$, ($I = 0,3 \text{ M}$), los cuales se presentan en la Tabla 5.3. El valor de $\log^* \beta^0_{1,4,1}$, obtenido después de corregirlo a $I = 0$ con la ecuación de Davies, fue $3,19 \pm 0,21$.

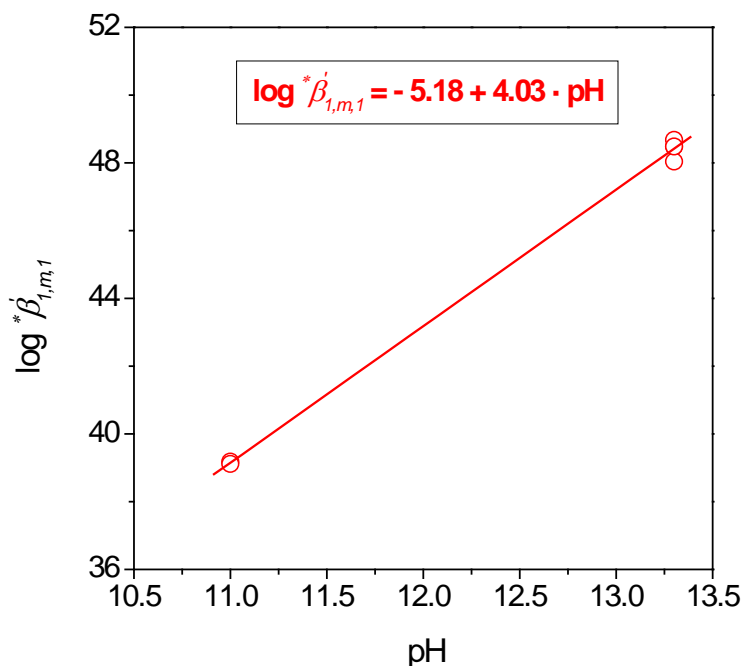


Figura 5.7. Determinación del número de protones (m) que participan en la reacción de complejación entre el Np(IV) y el GLU.

5.6. EFECTO DE LA COMPLEJACIÓN CON GLUCONATO EN LA SORCIÓN DE $^{239}\text{Np(IV)}$ EN PRESENCIA DE Ca: DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA Y LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Ca-Np(IV)-GLU

En presencia de calcio, el efecto de la complejación de GLU en la sorción de Np(IV) fue estudiada con tres materiales sorbentes diferentes: resina Bio-Rad 50W-X2, calcita y alúmina. La alúmina (óxido de aluminio, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), se obtuvo de Alfa Aesar. Los experimentos se realizaron a tres valores de pH: 13,3, 12,5 y 11.

Inicialmente, se realizaron dos experimentos a pH 13,3, a dos concentraciones diferentes de calcio, 10^{-4} y 10^{-3} M, y con una relación S:L de $2 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ usando resina Bio-Rad 50W-X2 como fase sólida. La sistemática experimental fue idéntica a la de los ensayos anteriores. El pH y la concentración de calcio de las suspensiones fueron ajustados mediante la adición de determinadas cantidades de disoluciones NaOH 1 M y/o CaCl_2 0,01 M ó Ca(OH)_2 0,02 M. Se fijó el valor de la fuerza iónica a 0,3 M en todo los ensayos, con NaOH en los experimentos a pH 13,3, y con NaClO_4 en posteriores ensayos realizados a pH 12,5 y 11.

El ajuste de los resultados experimentales en la zona de la gráfica donde el valor de R_d depende de la concentración de GLU, que es la pendiente de la gráfica de la que se obtiene el valor de n , dio como resultado un valor de dicha pendiente menor que 1. Esto significa que se ha formado un complejo Np(IV)-GLU con menos de una molécula de ligando, lo cuál es imposible desde el punto de vista químico, ya que n tiene que ser un número entero. Una posible explicación para este resultado es suponer que el complejo Ca-Np(IV)-GLU que se forma en el sistema se adsorba en la resina. Pero si esto fuese así, sería inviable aplicar el método de Schubert para el cálculo de las constantes de estabilidad.

Se realizó un nuevo ensayo a pH = 11, con una concentración de $[Ca] = 5 \cdot 10^{-3}$ M a la misma relación S:L de $2 \cdot 10^{-2}$ kg·L⁻¹, y usando la resina Bio-Rad como fase sólida. Como en el ensayo anterior se obtuvo una pendiente menor de 1 (en concreto entre 0,3 y 0,5), por tanto este tipo de ensayo no parece viable para este estudio.

Como consecuencia de esto, se decidió llevar a cabo los experimentos de sorción de Np(IV) con calcita como fase sorbente (se usó calcita con grado analítico de Merck), dado que el GLU hasta concentraciones próximas a 10^{-4} M, no tiene ningún efecto en la solubilidad de la calcita (Tits et al., 2002), y además está demostrado que el GLU no se adsorbe en la calcita Merck (Tits et al., 2005). Por lo tanto, se realizaron experimentos de sorción de Np(IV), a pH 13,3, a dos relaciones S:L distintas, $4 \cdot 10^{-3}$ kg·L⁻¹ y $2 \cdot 10^{-2}$ kg·L⁻¹. La concentración de Ca en estos experimentos fue determinada mediante ICP-MS, obteniendo como resultado una concentración de $[Ca] = 1,6 \cdot 10^{-3}$ M. En estos ensayos, antes de centrifugar las muestras, se muestreo por duplicado cada suspensión homogeneizada, añadiendo en estas alícuotas aproximadamente 0,3 mL de HCl 37 %, con el objetivo de disolver el sólido y poder medir la actividad de ²³⁹Np en un contador beta.

En la Figura 5.8 se presentan los resultados experimentales de sorción de Np(IV) en calcita, en presencia de GLU, a pH 13,3. Al igual que en los ensayos sin calcio, dicha gráfica incluye tanto los valores de R_d de sorción de Np(IV) en la calcita como en los tubos.

En el experimento con una relación S:L superior, $2 \cdot 10^{-2}$ kg·L⁻¹, la concentración de GLU cubrió el rango entre 10^{-7} M y $3 \cdot 10^{-4}$ M, mientras que en el experimento con una relación S:L de $4 \cdot 10^{-3}$ kg·L⁻¹, la concentración de GLU alcanzó valores de 10^{-4} M y $3 \cdot 10^{-3}$ M. Estos últimos puntos han sido eliminados de la gráfica de la Figura 5.8, a esas elevadas concentraciones de GLU los valores de R_d eran nulos.

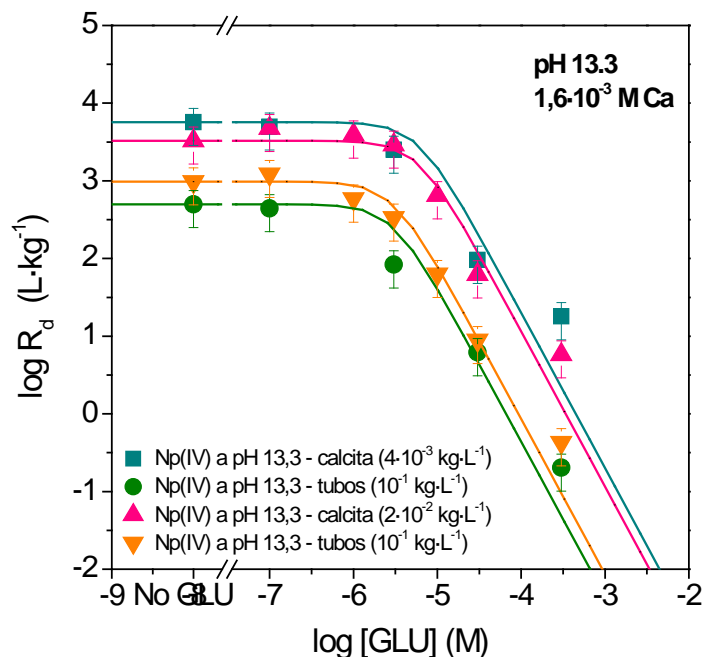


Figura 5.8. Efecto de la complejación con GLU en la sorción de Np(IV) en calcita a pH = 13,3, en presencia de Ca.

El cálculo de la pendiente de las gráficas presentadas en la Figura 5.8 dió valores de n próximos a 1,5, lo cual sugiere la formación de una mezcla de dos complejos Np(IV)-GLU diferentes en cuanto al número de moléculas de GLU participantes en el complejo, y la participación del Ca, es decir, $\text{Np}(\text{OH})_4\text{GLU}^-$ y $\text{CaNp}(\text{OH})_4(\text{GLU})_2$, con posible predominancia del segundo en un sistema con presencia de Ca. Esto es un inconveniente para poder llevar a cabo el cálculo de datos termodinámicos, ya que no se dispone de datos suficientes para poder determinar finalmente la estequiometría y las constantes de estabilidad buscadas.

Se realizaron nuevos experimentos de sorción de Np(IV) con calcita Merck como fase sólida en una relación S:L de $2 \cdot 10^{-2}$ kg·L $^{-1}$. Así, se realizó uno a un pH de 12,5 y concentración de Ca de aproximadamente $2 \cdot 10^{-2}$ M (condiciones de saturación de la portlandita), y otro a pH 11, y concentración de Ca de 10^{-2} M. De nuevo se obtuvo un valor de la pendiente de la gráfica menor de 1. De nuevo, esto significa que, tal y como había ocurrido en el experimento de sorción de Np(IV) en resina a pH 13,3, en presencia de Ca, es bastante probable que el complejo formado entre Np(IV), GLU y Ca, se adsorba tanto en la fase sólida elegida como sorbente, como en los tubos.

Estos experimentos fallidos con calcita como fase sorbente, mostraron que a valores de pH menores de 13,3, el valor de R_d aumenta con la concentración de GLU,

lo cuál permite asumir la posible sorción del complejo Ca-Np(IV)-GLU en la calcita Merck.

Por lo tanto, se planearon nuevos experimentos de sorción de Np(IV). Estos experimentos se llevaron a cabo utilizando otras fases sólidas: cuarzo (SiO_2 U.S. Silica, MIN-U-SIL 30 (Berkeley Spgs., W.V.), y alúmina (óxido de aluminio, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, de Alfa Aesar), en condiciones de saturación de la portlandita ($\text{pH} \sim 12,5$ y $[\text{Ca}] \sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$), pero además, también se realizaron experimentos al mismo pH, 12,5, pero con una concentración de Ca menor, $[\text{Ca}] = 10^{-3} \text{ M}$. En estos estudios la relación S:L de las suspensiones fue $2 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$. En estos ensayos, el conteo del Np en las suspensiones homogeneizadas (que en el caso de la calcita se disolvían con HCl), al no disolverse la sílice ni la alúmina se tuvo que realizar en un contador gamma.

El experimento de sorción de Np(IV) en presencia de GLU y Ca, con SiO_2 como sólido sorbente, y a una concentración de Ca de $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, proporcionó unos resultados experimentales cuyos valores de R_d fueron un orden de magnitud mayores a los valores de R_d obtenidos en los experimentos con una $[\text{Ca}] = 10^{-3} \text{ M}$. Este comportamiento, no esperado, puede ser debido a que la fase líquida contiene CaO (de la portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$), y SiO_2 (de la fase sólida en equilibrio con la solución en las suspensiones), y por lo tanto se forman fases CSH o fases de silicato cálcico hidratado ($x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) en el sistema. Dichas fases actúan como sólidos sorbentes con elevada capacidad de sorción. A causa de esto, los resultados experimentales obtenidos en el experimento con óxido de silicio, fueron descartados en los cálculos finales.

La Figura 5.9, muestra los resultados experimentales de los ensayos de sorción de Np(IV) en presencia de GLU y Ca, llevados a cabo con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como fase sorbente. Estos ensayos muestran una concordancia absoluta entre los resultados obtenidos en los experimentos a ambas concentraciones de Ca, lo cual quiere decir que la variación de la concentración de Ca en el sistema no tiene ningún efecto en los valores de R_d obtenidos, con lo que la estequiometría del complejo formado en presencia de Ca es totalmente independiente de la concentración de Ca en el sistema. Se postula un modelo en el que un átomo de Ca está formando parte del complejo Ca-Np(IV)-GLU.

En este caso no se incluyen los datos de sorción de Np(IV) en los tubos en el experimento con $[\text{Ca}] = 10^{-3} \text{ M}$, debido a que dicho radionucleido presentó una sorción despreciable sobre los mismos.

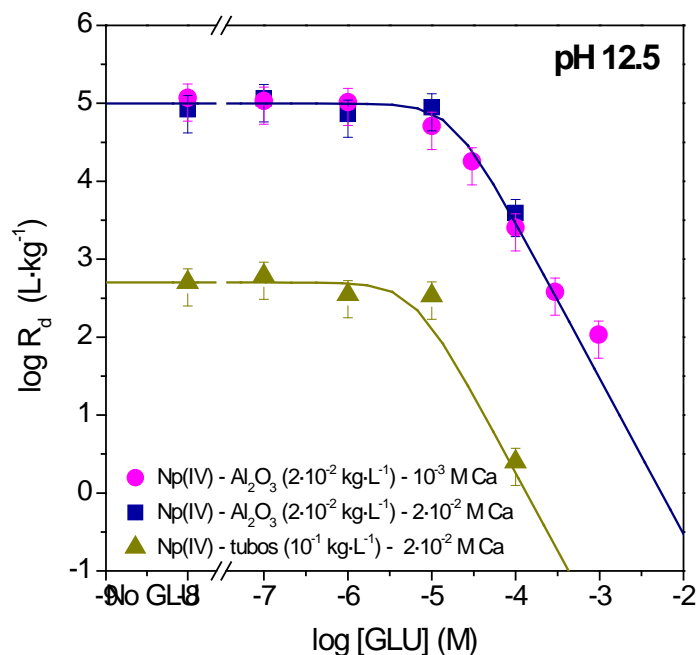
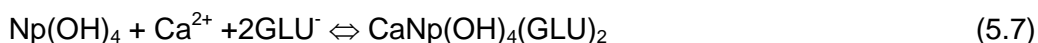


Figura 5.9. Efecto de la complejación con GLU en la sorción de Np(IV) en alúmina (α -Al₂O₃), a pH 12,5, en presencia de Ca.

Se esperaba que a una mayor concentración de Ca, el complejo Ca-Np(IV)-GLU se formase a menor concentración de GLU, pero como se puede apreciar en la Figura 5.9, es evidente que no tiene lugar dicho efecto del Ca. La sorción decrece con una pendiente de aproximadamente -1,82, sugiriendo la formación de un complejo Np:GLU con una relación 1:2, en presencia de Ca. A pH 12,5, y con una concentración de Ca de $2 \cdot 10^{-2}$ M, se observa que el efecto del GLU en la sorción del Np(IV) en alúmina comienza cuando la concentración de GLU es mayor de 10^{-5} M. Por este motivo, con concentraciones menores de Ca, en este caso 10^{-3} M, se espera que disminuya hasta en un orden de magnitud la formación del complejo $\text{CaNp(OH)}_4(\text{GLU})_2$, siendo este proceso mucho mas complejo, ya que el sistema Ca-GLU también está afectando este comportamiento. Así, a una menor concentración de Ca, la formación del complejo entre Ca, Np(IV) y GLU debería comenzar a formarse a una mayor concentración de GLU. Sin embargo, como se puede ver en la Figura 5.9, la adsorción del Np(IV) en α -Al₂O₃ es exactamente igual independientemente de la concentración de Ca.

Otro aspecto a destacar es que al comparar los valores de R_d de Np(IV) en presencia de Ca a pH 12,5, con los de Np(IV) en ausencia de Ca a pH 13,3, se observa que la sorción de Np(IV) es superior en los primeros experimentos que en los segundos, pudiendo existir un posible efecto del pH. En principio se ha considerado,

en presencia de Ca, una reacción para la formación del complejo en la que no participan protones:



con lo que debería esperarse el mismo comportamiento, o al menos similar, a pH 13, y a pH 12,5, ya que el pH no debe tener ningún efecto en la curva de sorción.

Los valores experimentales de R_d^0 obtenidos en los experimentos en presencia de Ca descritos anteriormente se presentan de forma resumida en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Valores experimentales de R_d^0 obtenidos en los experimentos de sorción de Np(IV) en presencia de GLU, en diferentes condiciones de pH y concentración de Ca.

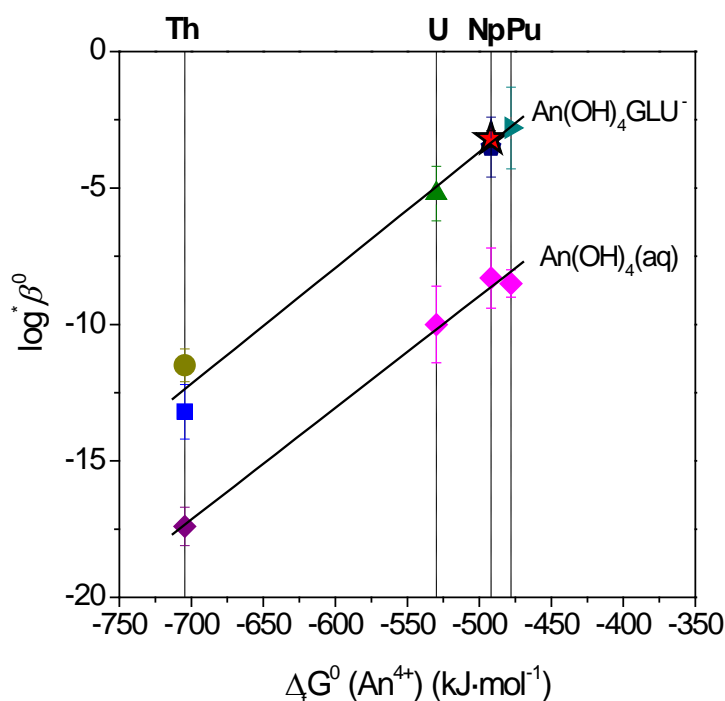
pH	Sorbente	S:L (kg/L)	[Ca] (M)	R_d^0 (L·kg ⁻¹)
13,3	Calcita	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$(5,7 \pm 2,2) \cdot 10^3$
13,3	Calcita	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$(3,3 \pm 1,8) \cdot 10^3$
13,3	Tubos	0,1	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$(9,8 \pm 4,6) \cdot 10^2$
13,3	Tubos	0,1	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$(4,9 \pm 2,3) \cdot 10^2$
12,5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}	$(1,2 \pm 0,8) \cdot 10^5$
12,5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$(8,4 \pm 4,3) \cdot 10^4$
12,5	Tubos	0,1	$2 \cdot 10^{-2}$	$(5,0 \pm 2,5) \cdot 10^2$

En referencia al GLU, estudios previos (Tits et al., 2005), han demostrado mediante la utilización de diferentes técnicas (TOC, ICP, etc), que ni ISA ni GLU se adsorben en la calcita, aunque no se tiene ninguna información sobre la sorción o no de GLU en óxido de aluminio. En principio, como el GLU está presente en disolución en forma aniónica, no debería adsorberse a los elevados valores de pH a los que se ha trabajado en este estudio.

El valor exacto de las pendientes puede cambiar ligeramente dependiendo de la aproximación en el ajuste y del procedimiento de ponderación de los datos utilizados. De forma general, en ausencia de Ca, la pendiente de la curva es -1, y aproximadamente -2 en presencia de Ca. Pero estos valores dependen de como se ajusten los datos experimentales en el rango de concentraciones de GLU entre 10^{-6} y 10^{-5} M.

5.7. COMPARACIÓN CON OTROS ACTÍNIDOS TETRAVALENTES: LFER

Las relaciones lineales de energía libre de Gibbs, LFER (Linear free-energy relationship), se utilizan a menudo para evaluar la fiabilidad de las constantes de estabilidad, en este caso, a lo largo de la serie de An(IV) (Choppin et al, 2006; Meyer et al., 2007; Gaona et al., 2008). El valor de $\log^* \beta_{1,4,1}^0$ para la formación del complejo Np(IV)-GLU en ausencia de Ca, determinado en este trabajo, se ha comparado con otros valores disponibles en la literatura para los complejos An(IV)-GLU, Figura 5.10. Además, en esta comparación de LFER se han incluido también los valores de $\log^* \beta_{1,4}^0$ para la serie de An(IV) recogidos en el libro de la NEA (Guillaumont et al., 2003; Rand et al., 2008).



- ★ Determinado en este trabajo.
- Felmy (2004); recalculado en Gaona et al. (2008).
- Colàs et al. (2011).
- ▲ Warwick et al. (2004); recalculado en Gaona et al. (2008).
- ◆ Determinado mediante LFER en Gaona et al. (2008).
- ▶ Cross et al. (1989) y Moreton (1993); recalculado en Gaona et al. (2008).
- ◆ Rand et al. (2008).
- ◆ Guillaumont et al. (2003).

Figura 5.10. Determinación mediante LFER para los complejos An(IV)(OH)₄GLU⁻ y An(IV)(OH)₄(aq) (An(IV) = Th, U, Np, Pu). La estrella roja corresponde al valor de $\log^* \beta_{1,4,1}^0$, determinado en este trabajo para el complejo Np(OH)₄GLU⁻.

La Figura 5.10 muestra tendencias muy similares entre las series de An(IV), tanto para los complejos $\text{An}(\text{OH})_4(\text{aq})$ como para los complejos $\text{An}(\text{OH})_4\text{GLU}^-$. Tal y como puede observarse, el valor de $\log^* \beta_{1,4,1}^0$ determinado para el Np(IV) es muy similar al valor teórico calculado para el Pu(IV) en Gaona et al. (2008), en concordancia con las similitudes existentes entre ambos actínidos, en cuanto a los valores de $\Delta_f G_m^0(\text{An}^{4+})$ y radio iónico.

5.8. CONCLUSIONES

Se ha podido demostrar que, en ausencia de Ca y en condiciones reductoras e hiperalcalinas existe la formación de complejos Np(IV)-GLU con estequiometría $\text{Np}(\text{OH})_4\text{GLU}^-$.

La aplicación del método de Schubert a una serie de experimentos de sorción a diferentes pH y $[\text{GLU}]_{\text{total}}$ permitieron la determinación que la constante de complejación: es $\log^* \beta_{1,4,1}^0 = 3,19 \pm 0,21$. Tanto la estequiometría como la estabilidad son consistentes con los datos disponibles para los complejos Th(IV)-, U(IV)- y Pu(IV)-GLU, como indican las relaciones lineales de energía libre de Gibbs.

El complejo identificado se espera que domine, bajo condiciones alcalinas, la especiación de Np(IV) si la concentración de $[\text{GLU}]_{\text{libre}}$ es mayor que 10^{-6} M. Sin embargo, el impacto sobre la sorción y solubilidad del Np(IV) en los almacenamientos de residuos, estará muy limitado, debido a la baja concentración de $[\text{GLU}]_{\text{libre}}$ esperada ($\sim 10^{-7}$ M).

La formación del complejo ternario Ca-Np(IV)-GLU, podría afectar mayormente la solubilidad del Np(IV), pero no ha sido posible identificar claramente su existencia en los ensayos con Ca realizados en este estudio. Dicho complejo ternario Ca-Np(IV)-GLU, sería similar al descrito para el Th(IV), con una estequiometría 1:1:2, es decir, $\text{CaNp}(\text{OH})_4(\text{GLU})_2$.

**Capítulo 6 – Sorción de $^{238}\text{Pu}(\text{IV})$ y
 $^{99}\text{Tc}(\text{IV})$ en Hormigón, Mortero y Fases
CSH. Efecto de la presencia y
concentración de ácido isosacarínico**

Capítulo 6

Sorción de $^{238}\text{Pu}(\text{IV})$ y $^{99}\text{Tc}(\text{IV})$ en Hormigón, Mortero y Fases CSH.

Efecto de la presencia y concentración de ácido isosacarínico.

6.1. INTRODUCCIÓN

El comportamiento geoquímico del Pu y Tc está controlado por su estado de oxidación y las condiciones redox. Ambos elementos son muy importantes, por su radiotoxicidad y por los largos periodos de semidesintegración que presentan algunos isótopos.

A pH básicos, como los del agua en equilibrio con hormigón y mortero, y en condiciones reductoras, tal como se ve en el diagrama de pH-Eh de la Figura 6.1, la especie de Pu predominante es $\text{Pu}(\text{OH})_4$. El Pu(IV) es un elemento relativamente inmóvil debido a su baja solubilidad y alta capacidad de sorción (Lilley, 2010).

El Tc(VII) domina en condiciones oxidantes, mientras que el Tc(IV) se encuentra en condiciones reductoras/anaerobias en las que se reduce su movilidad (Warwick et al., 2007). En el caso del Tc, para las condiciones experimentales consideradas, (reductoras y pH superior a 12), la especie predominante, según el diagrama de pH-Eh de la Figura 6.2 será el $\text{TcO}(\text{OH})_2$.

En condiciones reductoras, como las esperadas en el almacenamiento de residuos radiactivos, los estados de oxidación dominantes serán Pu(IV) y Tc(IV). Estas especies son muy inmóviles debido a su elevada sorción en los sólidos y su baja solubilidad (Kaplan et al., 2008). Sin embargo, estas especies se pueden movilizar si ligandos orgánicos se complejan con dichos elementos.

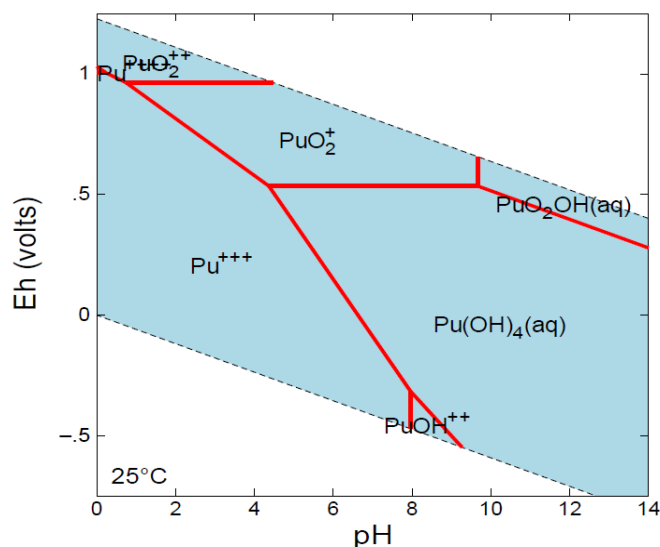


Figura 6.1. Diagrama pH-Eh del plutonio. Suprimida la precipitación de sólidos y con $[Pu] = 1 \cdot 10^{-8} M$, (Lilley, 2010). Modelado con el Geochemist Workbench y la base de datos termodinámicos del Livermore Laboratory.

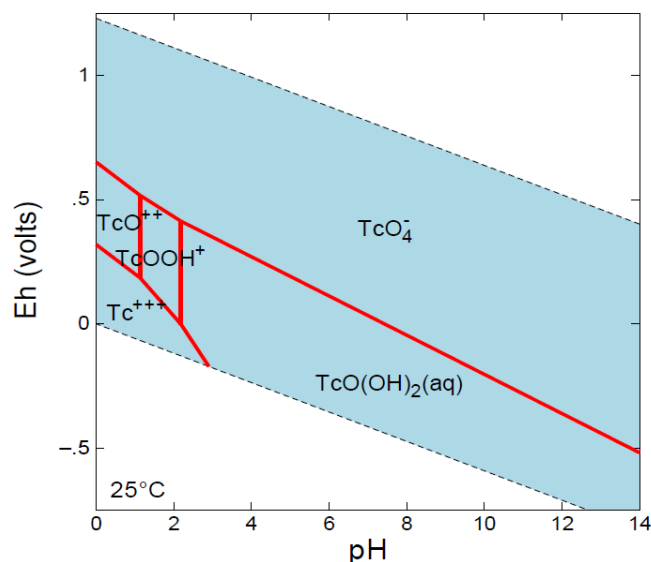


Figura 6.2. Diagrama pH-Eh del tecnecio. Suprimida la precipitación de sólidos y con $[Tc] = 1 \cdot 10^{-8} M$, (Lilley, 2010). Modelado con el Geochemist Workbench y la base de datos termodinámicos del Livermore Laboratory.

En un almacenamiento de residuos radiactivos de baja y media actividad (RBMA) como El Cabril, están presentes, en cantidades relevantes, distintos tipos de materiales de base orgánica como, por ejemplo, papel, plásticos, madera y tejidos. Muchos de estos materiales sufren fenómenos de degradación, debidos a las condiciones químicas existentes (ambiente alcalino con pH superior a 13), a la radiación y también a la actividad microbiana.

La presencia de los productos de degradación de estos materiales puede aumentar de forma importante la solubilidad de algunos radionucleidos. En particular, los productos de degradación de los materiales celulósicos (papel, madera, algodón) son los que producen los ligandos orgánicos más estables y capaces de reducir de forma efectiva la retención de los RN en el cemento, a través de la formación de complejos ligando-radionucleido.

El principal producto de degradación de la celulosa es el ácido isosacarínico (ISA) (Glaus et al., 1999; Van Loon et al., 1999, Askarieh et al., 2000), que es un compuesto orgánico soluble que presenta una gran capacidad para complejar a los radionucleidos. La presencia de ISA en un almacenamiento puede aumentar de forma significativa la movilidad de los radionucleidos, controlada principalmente por su solubilidad y adsorción en el cemento. Por tanto, el análisis de sus efectos es fundamental para poder evaluar la seguridad de un almacenamiento de RBMA.

En estos almacenamientos de residuos radiactivos la presencia de materiales con base cemento, hormigón y mortero, es muy importante. El componente mayoritario de la pasta de cemento hidratado son los silicatos de calcio hidratados (fases CSH) que al presentar un área superficial muy elevada se convierten en el sólido con mayor capacidad de sorción de los componentes del cemento hidratado.

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de sorción de $^{238}\text{Pu}(\text{IV})$ y $^{99}\text{Tc}(\text{IV})$ (se han realizado cinéticas de sorción e isothermas de sorción) en hormigones y morteros, y en fases CSH sintetizadas a distintas relaciones Ca/Si, en ausencia y presencia del ligando orgánico ácido isosacarínico (ISA), con el objetivo de evaluar el efecto que tiene el ISA en el comportamiento de sorción de dichos radionucleidos, así como la estabilidad de los complejos que se forman con ISA en solución, en las condiciones alcalinas generadas por el hormigón, el mortero y las fases CSH.

Los materiales utilizados, las aguas de equilibrio obtenidas y los ensayos realizados se han mantenido dentro de una caja de guantes con atmósfera de N_2 (O_2 y $\text{CO}_2 < 5\text{ppm}$) y a temperatura ambiente de laboratorio ($23 \pm 2^\circ\text{C}$).

Para llevar a cabo estos ensayos de adsorción, en primer lugar se han sintetizado las fases CSH, en relaciones Ca/Si 0,9 y 1,7. La metodología para la síntesis de las fases CSH se presenta en el Capítulo 3, apartado 3.3.1. Paralelamente, se ha llevado a cabo la síntesis del ácido isosacarínico, que posteriormente se ha transformado a su forma sódica (metodología presentada en el Capítulo 3, apartado 3.4), obteniendo así el ligando orgánico del que se ha estudiado su efecto en la sorción de los actínidos tetravalentes ^{238}Pu y ^{99}Tc en hormigón, mortero y fases CSH.

6.2. METODOLOGÍA

La metodología de los ensayos de sorción en *batch*, tanto cinéticas como isotermas, se ha presentado previamente en el Capítulo 4. En el caso de los ensayos con $^{238}\text{Pu}(\text{IV})$ se usaron 0,2 gramos de hormigón, mortero, y fases CSH y se añadieron 10 mL del agua en equilibrio correspondiente. En el caso del $^{99}\text{Tc}(\text{IV})$, se usaron 0,3 gramos del material sólido y 15 mL de líquido. En todos los ensayos se mantuvo la relación S:L, que fué de $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Una vez añadidos los trazadores, se controló el pH, y se añadió NaOH cuando fue necesario para mantener el valor del pH.

Las muestras así preparadas se mantuvieron en agitación continua por volteo durante los tiempos fijados en las cinéticas. Para realizar los muestreos se centrifugaron las muestras a 21155 g durante 45 minutos, y se obtuvieron, por triplicado, muestras de 2 mL del sobrenadante. La actividad de ambos elementos, ^{238}Pu y ^{99}Tc , se midió utilizando un contador de centelleo líquido (Packard 2700TR TriCarb) previa adición a las muestras de líquido de centelleo Ready Gel (Beckman Coulter).

Finalmente, con el objetivo de evaluar la posible sorción de los trazadores en los tubos o botes utilizados, se limpiaron los mismos con agua Milli-Q y se llenaron con HNO_3 concentrado. Después de dos días en agitación, se tomaron muestras por triplicado de esas soluciones ácidas, y se midió la actividad del ^{238}Pu ó ^{99}Tc desprendida de las paredes de los materiales.

Una vez determinado el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio y obtener el coeficiente de distribución, R_d , se realizaron las isotermas de sorción a dicho tiempo y cubriendo un rango de concentraciones desde $7,5\cdot 10^{-11} \text{ M}$ a $1,8\cdot 10^{-8} \text{ M}$, para el plutonio, y entre $6,6\cdot 10^{-8}$ y $1,3\cdot 10^{-6} \text{ M}$ para el tecnecio.

Finalmente, se llevaron a cabo experimentos de sorción en presencia de concentraciones crecientes de ISA. Mediante la adición de diferentes volúmenes de la disolución de ISA. Se cubrió el rango de concentración de ISA de entre aproximadamente 10^{-6} y 10^{-2} M.

6.3. SORCIÓN DE $^{238}\text{Pu(IV)}$ EN HORMIGÓN, MORTERO Y FASES CSH

Para la cinética de sorción de Pu(IV) se realizaron experimentos medidos a 1, 3, 7, 14 y 21 días. Los resultados de los experimentos cinéticos de sorción de Pu(IV) en hormigón y mortero se presentan en la Figura 6.3.

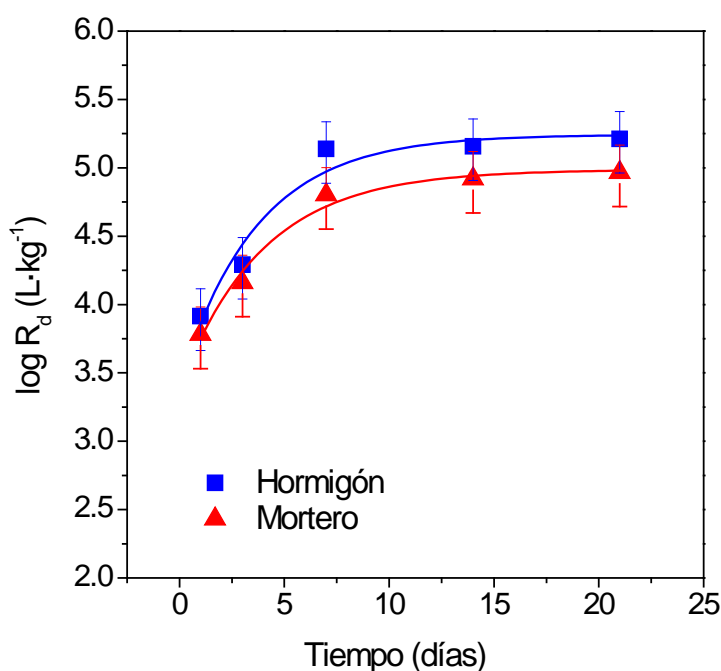


Figura 6.3. Cinéticas de sorción del Pu(IV) en hormigón y mortero.

Las cinéticas de este elemento en ambos materiales muestran que, después de aproximadamente 7 días de contacto, se alcanza el equilibrio en ambos sistemas. Para las isotermas se fijó un tiempo de contacto de 14 días. Los coeficientes de distribución experimentales, R_d , determinados en dichos experimentos, poseen valores significativamente grandes, mostrando la gran afinidad que presenta el Pu(IV) por el hormigón y el mortero. Los valores de $\log R_d$ obtenidos son $5,1 \pm 0,2$ para el hormigón, y $4,9 \pm 0,2$ para el mortero. Estos valores de R_d son concordantes con los obtenidos por Wieland y Van Loon (2003), en condiciones reductoras, $\log R_d = 5$, en dos estados de degradación del cemento distintos.

Normalmente, los coeficientes de distribución de actínidos tetravalentes son elevados, y concretamente el Pu(IV), es un elemento que presenta una sorción extremadamente fuerte en materiales con base cemento (Bradbury, 1994).

Las isothermas de sorción en hormigón y mortero se presentan en la Figura 6.4, en la que se observa que el Pu(IV) se adsorbe más sobre el hormigón, excepto en el punto de concentración más baja, resultado que podría ser erróneo. Hay que tener en cuenta que con capacidades de sorción tan elevadas como las del Pu(IV), una pequeña diferencia en el contaje, produce una variación muy importante en el valor del R_d . Las pendientes de estas isothermas tienen valores próximos a 1, siendo $1,2 \pm 0,1$ para el hormigón y $1,3 \pm 0,1$ para el mortero.

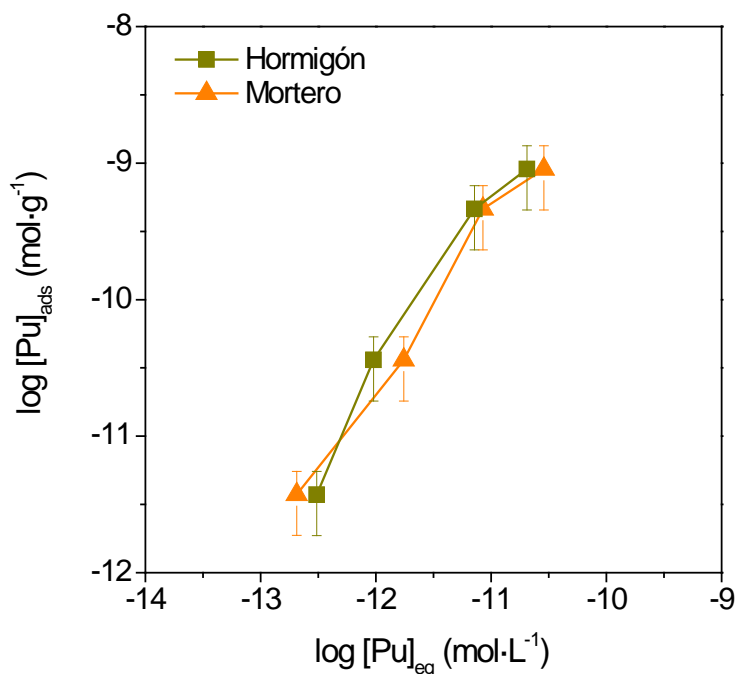


Figura 6.4. Isothermas de sorción del Pu(IV) en hormigón y mortero.

En la Figura 6.5 se presentan los resultados de los experimentos cinéticos de sorción de plutonio en fases CSH con relaciones Ca/Si 0,9 y 1,7. Se han mantenido los mismos tiempos de contacto. Debido a la elevada sorción, el error en la medida del R_d puede ser más elevado, con lo que es complicado deducir si en una de las dos fases hay mayor adsorción. Los valores medios de $\log R_d$ obtenidos son $5,1 \pm 0,2$ para la fase CSH con relación Ca/Si 0,9, y $5,0 \pm 0,2$ para la fase CSH con relación Ca/Si 1,7. Estos valores son prácticamente iguales a los obtenidos en los ensayos de sorción con hormigón y mortero.

También en el caso de las fases CSH, se han considerado 14 días como tiempo de contacto para las isotermas.

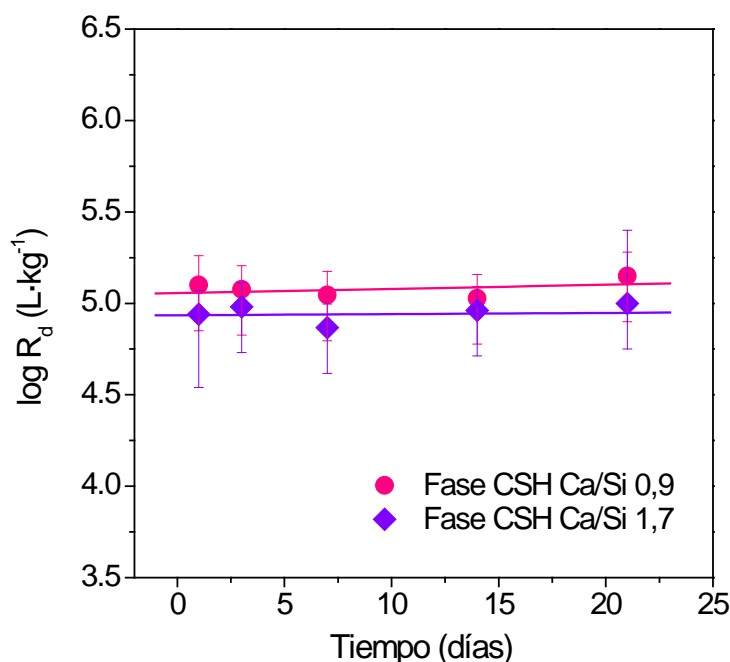


Figura 6.5. Cinéticas de sorción del Pu(IV) en fases CSH con relaciones Ca/Si 0,9 y 1,7.

6.4. SORCIÓN DE ⁹⁹Tc(IV) EN HORMIGÓN, MORTERO Y FASES CSH

En condiciones oxidantes el Tc se encuentra como Tc(VII). En este estado de oxidación se realizó un ensayo de sorción con ⁹⁹Tc en hormigón y mortero. Se partió de una disolución de pertecnetato, TcO₄⁻, con un pH de 8,5 y una concentración de 5,87·10⁻⁴ M y se realizó un ensayo de sorción. Como se esperaba, el Tc(VII) no se adsorbe ni sobre el hormigón, ni sobre el mortero (Bradbury y Sarot, 1995; Krupka y Serne, 1998). Como las condiciones ambientales en el almacenamiento son reductoras, el Tc se encontrará como Tc(IV). Por tanto, lo primero que se hizo fue reducir el Tc(VII) a Tc(IV). Se eligió como agente reductor la hidracina.

Como el objetivo era realizar ensayos de sorción se buscó obtener una actividad adecuada de tecnecio, pero sin que una concentración demasiado elevada causara la precipitación del elemento reducido.

Se preparó una disolución inicial de ⁹⁹Tc(VII) de 10⁻⁵ M. A esta disolución, preparada en agua desionizada, se le aumentó el pH hasta 12,5 (pH de trabajo en nuestro experimentos), mediante la adición de NaOH 1 M. Posteriormente se añadieron 5 μL de una solución de hidracina (Aldrich, al 35% en peso), y así el Eh

disminuyó de aproximadamente -220 mV a valores de potencial redox entre -700 mV y -800 mV, condiciones reductoras suficientes para transformar el Tc(VII) en Tc(IV). En estas condiciones de concentración y pH, no hubo señales de precipitación. Se midió la actividad de esta disolución por triplicado, y se determinó el volumen necesario para obtener cuentas suficientes en los experimentos de sorción. Además, a las muestras preparadas para los ensayos con $^{99}\text{Tc(IV)}$ (el sólido y el agua en equilibrio) se añadió 5 μL de hidracina previamente al trazador.

Para la cinética de sorción de Tc(IV) fueron necesarios siete puntos, a 1, 3, 7, 14, 21, 28 y 60 días. Los resultados de las cinéticas de sorción en hormigón y mortero se presentan en la Figura 6.6. En el caso del hormigón el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio es de aproximadamente 21 días. En el caso del mortero se requiere algo de más tiempo, superior a los 28 días de contacto. Los valores de $\log R_d$ obtenidos son $3,6 \pm 0,3$ para el hormigón, y $3,9 \pm 0,3$ para el mortero. En todo momento la sorción del Tc(IV) sobre el hormigón es mayor que sobre el mortero.

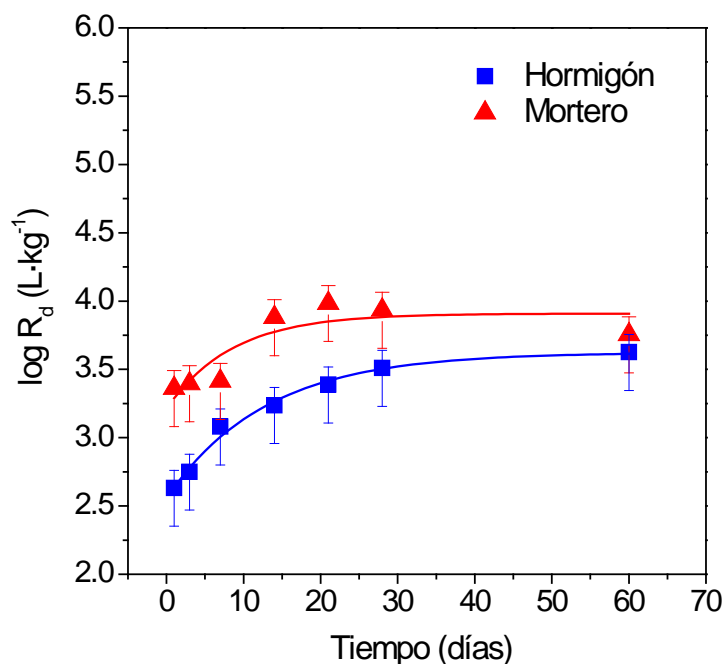


Figura 6.6. Cinéticas de sorción del Tc(IV) en hormigón y mortero.

Estos valores de R_d son ligeramente superiores a los obtenidos en Wieland y Van Loon (2003), en cuyo trabajo se presentaron valores de R_d , en condiciones reductoras, próximos a $\log R_d = 3$. En otros trabajos, como el de Bayliss et al. (1991), donde se utilizó Tc(IV) a nivel de trazas ($<10^{-11}$ M) y ditionito de sodio como agente

reductor, se obtuvieron coeficientes de distribución totalmente concordantes, con valores de $\log R_d \sim 3,7$ ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$).

En el caso de los estudios que evalúan el comportamiento de un almacenamiento de residuos radiactivos, se suele elegir un valor conservativo para realizar los cálculos de seguridad, y así, para el Tc en condiciones reductoras, Bradbury et al. (1994), seleccionaron un valor conservativo de $\log R_d \sim 3$ para las regiones I y II de evolución del cemento.

Las isothermas de tecnecio en hormigón y mortero, presentadas en la Figura 6.7, son diferentes para los dos materiales a bajas concentraciones, pero a altas concentraciones de tecnecio, acaban siendo similares. El mortero presenta mayor capacidad de sorción que el hormigón, siendo la pendiente de ambas isothermas, al igual que en el caso del plutonio próximas a un valor de 1: $1,2 \pm 0,1$ para el hormigón, y $0,9 \pm 0,1$ para el mortero.

Es posible que, en cierta medida, la sorción del tecnecio se produzca mediante fenómenos de quimisorción con Si, Al u O, cuyas concentraciones son, en este caso, superiores en el mortero y en su agua en equilibrio, justificando así la mayor capacidad de retención presentada por este material.

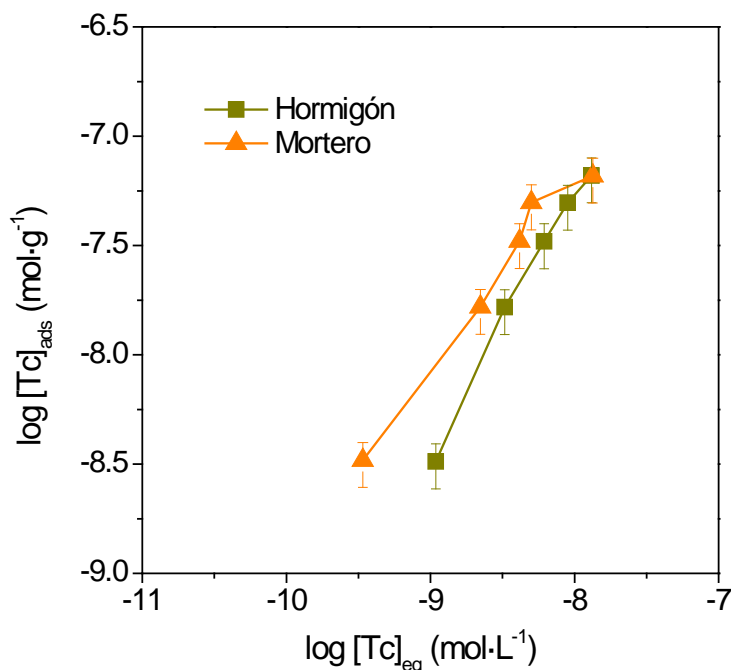


Figura 6.7. Isothermas de sorción del Tc(IV) en hormigón y mortero.

En el caso de la sorción de Tc(IV) en fases CSH, los resultados, que se presentan en la Figura 6.8, muestran una cinética de sorción muy pronunciada durante los primeros 30 días, para posteriormente alcanzarse el equilibrio. Si se considera que los dos últimos puntos representan el equilibrio se obtienen unos valores de $\log R_d$ de $3,7 \pm 0,2$ para la fase CSH con relación Ca/Si 0,9, y $\log R_d = 3,9 \pm 0,2$ para la fase CSH con relación Ca/Si 1,7. Estos valores son prácticamente iguales a los obtenidos para la sorción sobre hormigón y mortero.

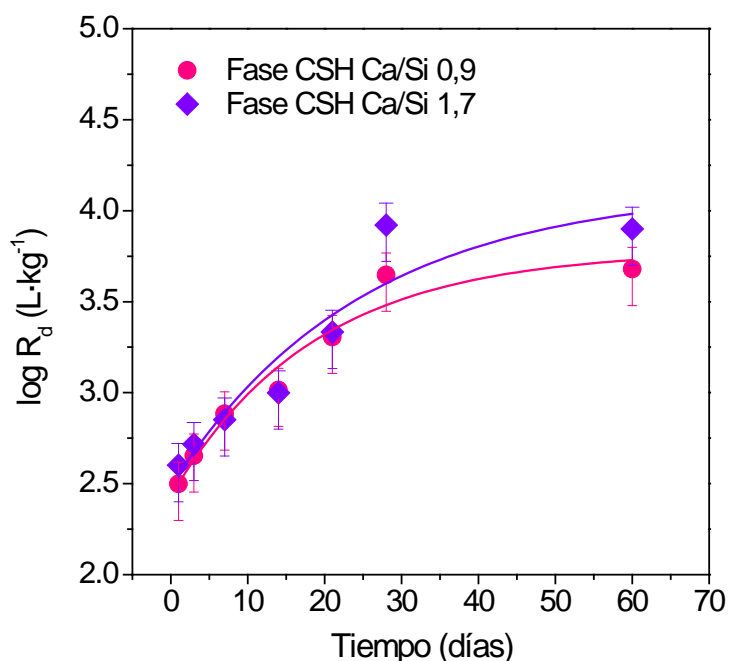


Figura 6.8. Cinéticas de sorción del Tc(IV) en fases CSH con relaciones Ca/Si 0,9 y 1,7.

La Tabla 6.1 recoge los valores del coeficiente de distribución, R_d , obtenidos para $^{238}\text{Pu(IV)}$ y $^{99}\text{Tc(IV)}$ sobre hormigón, mortero y fases CSH con relación Ca/Si de 0,9 y 1,7.

Tabla 6.1. Coeficientes de distribución, R_d ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$).

ELEMENTO	HORMIGÓN	MORTERO	FASE CSH 1,7	FASE CSH 0,9
$[^{238}\text{Pu}] = 9,2 \cdot 10^{-9} \text{ M}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(7,9 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^5$
$[^{99}\text{Tc}] = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$	$(4,0 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(7,9 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(7,9 \pm 0,2) \cdot 10^3$

6.5. EXPERIMENTOS DE SORCIÓN DE $^{238}\text{Pu(IV)}$ EN PRESENCIA DE ISA

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de sorción de Pu(IV) en hormigón, mortero y fases CSH, en presencia del compuesto orgánico ISA, evaluando el efecto de la complejación del Pu(IV) con este ligando, en su movilidad. Se han considerado cinco concentraciones de ISA, en un rango de 10^{-6} M hasta 10^{-2} M.

6.5.1. SORCIÓN DE $^{238}\text{Pu(IV)}$ EN HORMIGÓN Y MORTERO EN PRESENCIA DE ISA

Los resultados experimentales de los ensayos de sorción de Pu(IV) en hormigón y mortero, en presencia de ISA, se presentan en la Figura 6.9. Se observa que a concentraciones de ISA superiores a 10^{-5} M, se produce una importantísima disminución en la capacidad de retención de Pu(IV) en ambos materiales, pasando de coeficientes de distribución $\log R_d$ de 4,5 a valores inferiores a $\log R_d = 1,5$ ó incluso inferiores para el hormigón. Se considera que el complejo Pu(IV)-ISA no se adsorbe sobre el sólido y el Pu podría migrar con facilidad. En el caso de una concentración de ISA de 10^{-2} M, el hormigón prácticamente no presenta capacidad de retención de Pu(IV). En la Figura 6.9 se incluye también el resultado de la sorción sin presencia del ligando orgánico.

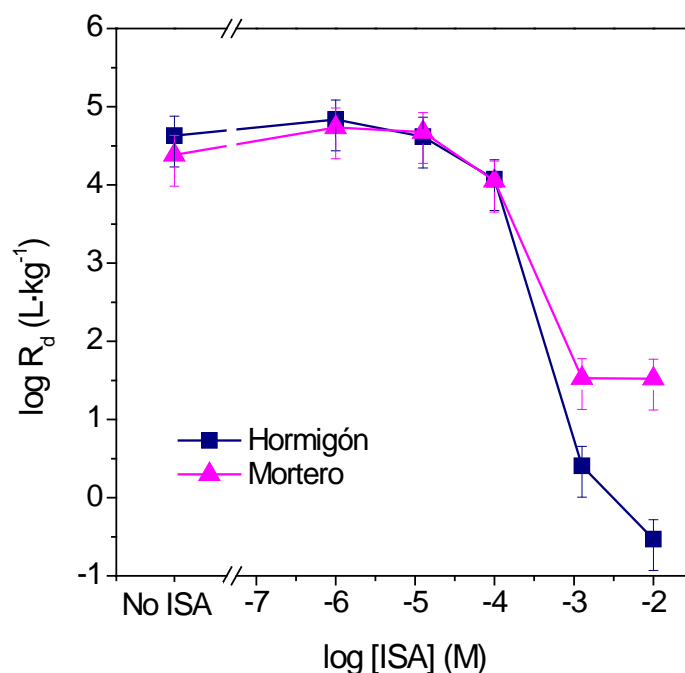


Figura 6.9. Efecto del ISA en la sorción de Pu(IV) en hormigón y mortero utilizados en El Cabril.

Respecto a la complejación de cationes metálicos tetravalentes, como el Pu(IV), con ligandos orgánicos como ISA, en condiciones alcalinas, la literatura no es muy extensa. La formación de complejos con ligandos orgánicos aumenta la solubilidad de especies como el Pu(IV) (Greenfield et al., 1997), mejorando la movilidad de los radionucleidos. Greenfield et al. (1997), determinaron que en condiciones hiperalcalinas y presencia de ISA con una concentración 10^{-2} M, el R_d del Pu(IV) disminuía 3 ordenes de magnitud comparado con el R_d determinado en ausencia de ISA. En el caso del hormigón utilizado en El Cabril, según estos resultados experimentales, el efecto es todavía mayor. Vercammen et al. (2001), Wieland et al. (2002), y Tits et al. (2005) también han estudiado el efecto del ácido isosacarínico en la sorción de diferentes actínidos en materiales cementantes. Así, por ejemplo, en los trabajos de Wieland y Tits se determinó que la formación de complejos Ca-metal-ligando orgánico en el agua en equilibrio con el cemento, para concentraciones de ISA de 10^{-4} - 10^{-3} M, disminuían apreciablemente la sorción del metal sobre el cemento.

También existen estudios de solubilidad del Pu(IV) en presencia de ISA (Moreton, 1993; Greenfield et al., 1995; Moreton et al., 2000) en los que se observó un aumento en la solubilidad de este actínido en presencia del ligando orgánico, debido a la formación de complejos acuosos de Pu(IV): $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{ISA})^-$ y $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{ISA})_2^{2-}$. Estas especies pueden ser las que se formen también en nuestros sistemas, aunque es importante tener en cuenta la presencia de Ca, el cual, dependiendo de su concentración en el sistema, participará o no en el complejo u complejos formados.

En los experimentos que se han realizado en este trabajo, se demuestra claramente que concentraciones de ISA en torno a 10^{-5} - 10^{-3} M, son suficientes para disminuir los valores de R_d de sorción de este actínido tetravalente en el hormigón y el mortero. Dicha disminución de los coeficientes de distribución en el caso del Pu(IV), es de tres órdenes de magnitud en el mortero, y cinco órdenes de magnitud en el hormigón. Esto significa que el/los complejos Pu(IV)-ISA formados en el sistema estudiado son muy estables, favoreciendo la movilidad de este radionucleido, en concordancia con investigaciones previas realizadas sobre diferentes pastas de cemento endurecidas (Vercammen et al., 2001; Wieland et al., 2002; Tits et al., 2005; Gaona et al., 2008).

El actínido más estudiado en presencia de ISA ha sido el Th(IV), y al ser este un análogo del Pu(IV), los resultados deberían ser comparables. Diversos trabajos de Wieland et al., como Wieland et al. (1998) y Wieland et al. (2002), han estudiado la complejación de Th(IV) con ISA y sugieren la formación de complejos en una relación

1:2, es decir, complejos de Th(IV) con dos moléculas de ISA. Vercammen et al. (1999) y Vercammen et al. (2001), estudiaron la complejación de Th(IV) con ISA en un rango de valores de pH de 10,7 a 13,3, demostrando la formación de un complejo Th(IV)-ISA en una relación 1:1 en ausencia de Ca, mientras que en presencia de Ca, los complejos Th(IV)-ISA-Ca formados presentaban estequiometría 1:2:2 según experimentos realizados mediante cromatografía de intercambio iónico, y 1:2:1 a partir de los resultados de experimentos en batch. En cualquier caso, todos coinciden en que el complejo está formado por una molécula de Th(IV) y dos moléculas de ISA.

En Tits et al. (2005), a partir de experimentos de sorción de Th(IV) en calcita, y como solución en equilibrio, y en presencia de ISA, el modelo de formación del complejo Th(IV)-ISA-Ca elegido fue con una molécula de Ca, siendo la reacción de complejación propuesta: $\text{Th}^{4+} + 2\text{H}_4\text{ISA}^- + \text{Ca}^{2+} \Leftrightarrow \text{Th}(\text{H}_2\text{ISA})_2\text{Ca} + 4\text{H}^+$, reacción que podría también producirse con el Pu(IV).

6.5.2. SORCIÓN DE $^{238}\text{Pu(IV)}$ EN FASE CSH 1,7 EN PRESENCIA DE ISA

Únicamente se ha podido realizar el estudio del efecto de la presencia y concentración de ISA en la sorción de Pu(IV) sobre fase CSH con relación Ca/Si de 1,7. Los resultados experimentales, que se presentan en la gráfica de la Figura 6.10, muestran el mismo efecto que en el caso del hormigón y mortero presentado anteriormente.

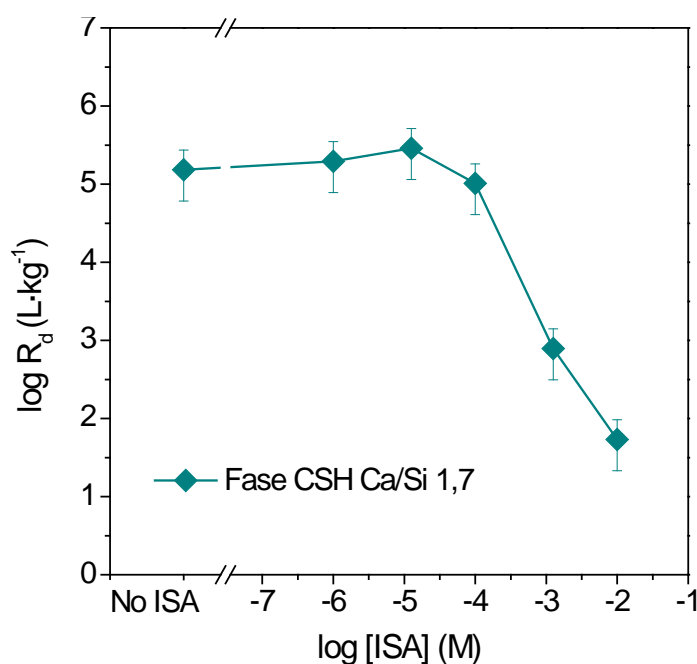


Figura 6.10. Efecto del ISA en la sorción de Pu(IV) en fase CSH con Ca/Si 1,7.

El efecto de ISA en la sorción del plutonio en esta fase CSH se hace notable a partir de una concentración de 10^{-4} M, disminuyendo el valor del coeficiente de distribución, R_d para Pu(IV), más de tres órdenes de magnitud.

6.6. EXPERIMENTOS DE SORCIÓN DE $^{99}\text{Tc(IV)}$ EN PRESENCIA DE ISA

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de sorción de Tc(IV) en hormigón, mortero y fases CSH, en presencia del compuesto orgánico ISA, evaluando el efecto de la complejación con este ligando en la movilidad del Tc(IV), así como la estabilidad de los complejos formados en las condiciones experimentales de este trabajo.

6.6.1. SORCIÓN DE $^{99}\text{Tc(IV)}$ EN HORMIGÓN Y MORTERO EN PRESENCIA DE ISA

La Figura 6.11 presenta los resultados experimentales de la sorción de Tc(IV) sobre hormigón y mortero sin ISA y con diferentes concentraciones de ISA, barriendo un rango de 10^{-6} hasta 10^{-2} M de ISA.

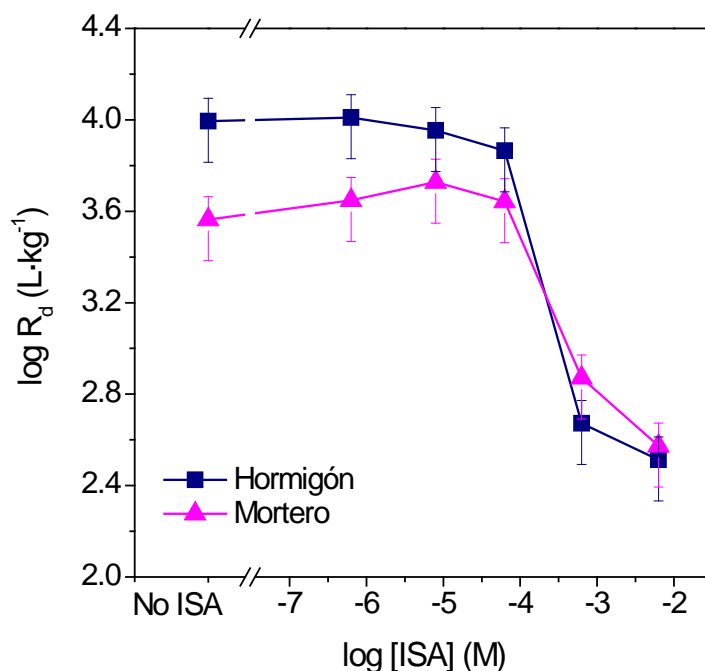


Figura 6.11. Efecto del ISA en la sorción de Tc(IV) en hormigón y mortero utilizados en El Cabril.

Se observa claramente que a partir de una concentración de ISA en torno a 10^{-4} M se inicia la disminución en el valor del coeficiente de distribución, R_d de Tc(IV), tanto

en el hormigón, como en el mortero utilizados en este estudio. Dicha disminución es de aproximadamente dos órdenes de magnitud en ambos materiales. El efecto es menor que el obtenido para el Pu(IV) pero es igualmente muy importante.

6.6.2. SORCIÓN DE $^{99}\text{Tc(IV)}$ EN FASE CSH 1,7 EN PRESENCIA DE ISA

La Figura 6.12 presenta los resultados del efecto del ISA en la sorción de Tc(IV) sobre la fase CSH con relación Ca/Si de 1,7. Se observa claramente el efecto del ligando orgánico en la sorción del tecnecio: se produce una disminución en el valor de $\log R_d$ mayor a un orden de magnitud. Y al igual que anteriormente, esto se debe a la formación de complejos Tc(IV)-ISA con menor capacidad de sorción sobre la fase CSH. El efecto de la complejación con el ligando orgánico comienza, en este sistema, a concentraciones algo más bajas de ISA, aproximadamente a 10^{-5} M.

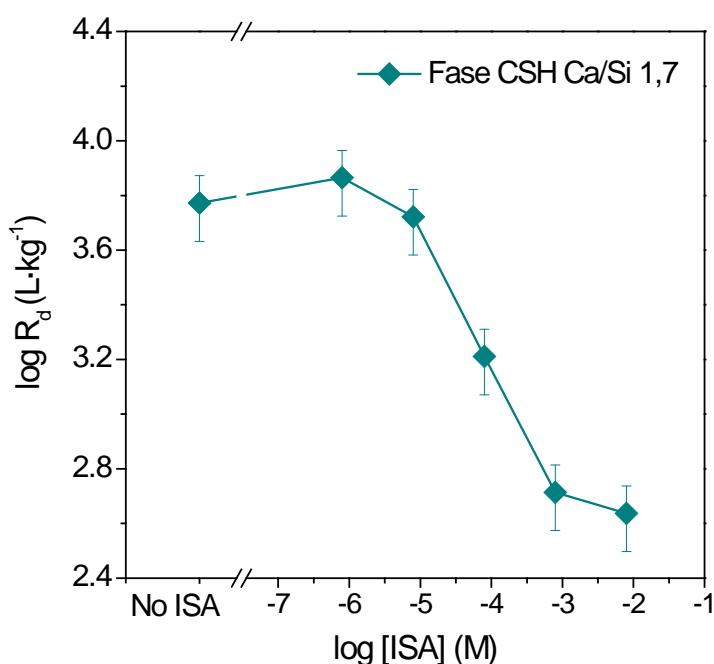


Figura 6.12. Efecto del ISA en la sorción de Tc(IV) en fases CSH con Ca/Si 1,7.

6.7. CONCLUSIONES

En el caso del Pu(IV), se han determinado prácticamente los mismos valores de R_d de equilibrio en todos los materiales utilizados como sólidos sorbentes, a pesar de las diferencias en valores de parámetros como el pH y la concentración de Ca en las aguas de equilibrio. Cabe destacar que el equilibrio en estos sistemas con Pu(IV) se alcanzó mucho más rápido con las fases CSH que con el hormigón y el mortero. En

cuanto al Tc(IV), presentó la misma sorción en la fase CSH con relación Ca/Si 1,7 y en el mortero. La fase CSH 0,9 es inferior a la que presenta en aquellos materiales, pero superior a la que se da en el hormigón. Con Tc(IV), el equilibrio tardó en alcanzarse lo mismo en todos los sistemas, aproximadamente un mes.

Se ha demostrado el efecto del ligando orgánico ISA en la sorción de Pu(IV) y Tc(IV) en el hormigón y mortero presentes en el almacenamiento de RBMA de El Cabril, y en la fase CSH sintetizada con una relación Ca/Si 1,7. Se ha observado que en condiciones hiperalcalinas y reductoras, se forman complejos Pu(IV)- y Tc(IV)-ISA en solución, los cuales son muy estables. Concentraciones de ISA en torno a 10^{-4} - 10^{-3} M, son suficientes para disminuir los valores de R_d de sorción del Pu(IV) cinco ordenes de magnitud en el hormigón, y tres ordenes de magnitud en el mortero y en la fase CSH 1,7. Para el Tc(IV), una concentración de ISA en torno a 10^{-4} M es suficiente para disminuir el valor de R_d dos órdenes de magnitud en el hormigón y el mortero, mientras que en la fase CSH 1,7 dicho efecto se observa a concentraciones de ISA menores, pero el valor de R_d disminuye poco mas de un orden de magnitud.

La presencia de calcio en el sistema puede afectar la formación de los complejos entre radionucleidos e ISA haciéndolos aun más estables.

**Capítulo 7 – Complejación de
Nd(III)/Cm(III) y Np(IV) con gluconato
en soluciones alcalinas de NaCl y CaCl₂**

Capítulo 7

Complejación de Nd(III)/Cm(III) y Np(IV) con gluconato en soluciones alcalinas de NaCl y CaCl₂.

7.1. INTRODUCCIÓN

Los ligandos orgánicos presentes en ambientes cementantes y salinos pueden afectar a la sorción y solubilidad de radionucleidos en los almacenamientos de residuos. Como ya se ha comentado, el gluconato, GLU, forma complejos muy estables con actínidos tri- y tetravalentes (Tits et al., 2005; Gaona et al., 2008; Colàs et al., 2011). En presencia de Ca, y en el caso del Th(IV), se han descrito complejos ternarios tipo Ca-An(IV)-GLU. El mismo tipo de complejos se esperan para la serie An(IV) e, hipotéticamente para An(III).

Todos los estudios basados en la formación de estos complejos que se encuentran disponibles en la literatura, están realizados en condiciones de baja fuerza iónica y baja concentración de calcio. En el marco de esta Tesis, se ha tenido por objetivo el estudio de la solubilidad y la especiación acuosa de los radionucleidos Nd(III)/Cm(III) y Np(IV) en presencia de GLU, en soluciones de NaCl y CaCl₂, cubriendo un amplio rango de concentraciones salinas.

El método experimental utilizado permite el desarrollo de modelos termodinámicos y de actividad, proporcionando parámetros termodinámicos más exactos y permitiendo la obtención de parámetros de interacción iónica (siguiendo aproximaciones SIT ó Pitzer) que han de permitir posteriormente una correcta evaluación/predicción de estos sistemas a elevadas fuerzas iónicas.

7.2. EXPERIMENTOS DE SOLUBILIDAD DE Nd(OH)₃(am) EN SOLUCIONES DE NaCl/CaCl₂ EN PRESENCIA DE GLUCONATO

7.2.1. METODOLOGÍA

Todos los experimentos fueron llevados a cabo en una cámara de guantes con atmósfera controlada de argón, en el centro de investigación KIT-INE (Alemania).

Los experimentos de solubilidad de Nd(III) fueron realizados con Nd(OH)₃(am) como fase sólida. Este hidróxido de Nd(III) sólido, fue preparado bajo atmósfera de argón, en ausencia de CO₂, mediante la hidratación del sólido cristalino Nd₂O₃(cr) en agua desionizada, con la que este óxido de neodimio estuvo en contacto aproximadamente tres meses, tiempo necesario para la completa obtención del hidróxido (los óxidos de actínidos y lantánidos M₂O₃ (cr) no son estables en solución acuosa y se transforman en hidróxidos (Silva et al., 1995; Diakonov et al., 1998a; Diakonov et al., 1998b)). Ambos sólidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X.

Para realizar estos ensayos de solubilidad en condiciones de baja y alta fuerza iónica, y a diferentes concentraciones de Ca, las muestras se prepararon en disoluciones 0,1 M y 5,0 M de NaCl, y 0,25 M y 3,5 M de CaCl₂, respectivamente. La concentración de GLU en las muestras cubrió el rango entre 10⁻⁶ M y 10⁻² M. En paralelo, se llevaron a cabo una serie de experimentos de solubilidad de Nd(III) a -log[H⁺] constante (pH ~ 12,5), y variando la concentración de GLU, y a concentración de GLU constante (10⁻³ M), y variando el -log[H⁺].

Las muestras para las medidas de solubilidad fueron almacenadas a 22 ± 2 °C en la cámara de guantes bajo atmósfera de argón. Después del tiempo de equilibrio necesario, de entre 7 días y 3 meses, se tomaron alícuotas del sobrenadante de las muestras, y se ultrafiltraron a través de membranas de 10kD (tamaño de poro aproximado 1,5 nm), y se analizó la concentración de Nd, determinada mediante ICP-MS.

En las muestras se midió el pH utilizando un electrodo de pH (Orion) calibrado con las correspondientes soluciones estándar (Merck), cubriendo el rango de valores de pH de entre 8 y 13. Debido a la desviación en los pH_{exp} causados por el incremento de la fuerza iónica, los valores de -log[H⁺] fueron calculados a partir de cada valor de pH_{exp} según lo descrito en el apartado 2.5 del Capítulo 2.

7.2.2. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE GLUCONATO, [GLU], EN SOLUCIONES DE Nd(III), EN NaCl Y CaCl₂, MEDIANTE TOC

Experimentos previos de solubilidad realizados con ThO₂·xH₂O en presencia de GLU, han indicado la posible sorción/deposición de GLU en la superficie del sólido (Colàs et al., 2011). Con el fin de evaluar la incidencia de este fenómeno en estos experimentos de solubilidad, se han realizado análisis del carbono orgánico total de los sobrenadantes de las muestras de los experimentos de solubilidad, determinando así la concentración de GLU libre en la fase acuosa.

En la Figura 7.1 se muestran los resultados del análisis de TOC, representando la concentración de GLU determinada en solución ([GLU] medida), frente a la concentración de GLU añadida inicialmente a las muestras ([GLU] inicial).

Los resultados confirman que dichas concentraciones son idénticas en las muestras analizadas, luego se puede afirmar que durante los ensayos de solubilidad no se ha producido pérdida, al menos no significativa, de GLU en el sistema analizado, y que por lo tanto no han tenido lugar ni fenómenos de sorción del ligando orgánico en el sólido, ni fenómenos de precipitación del GLU.

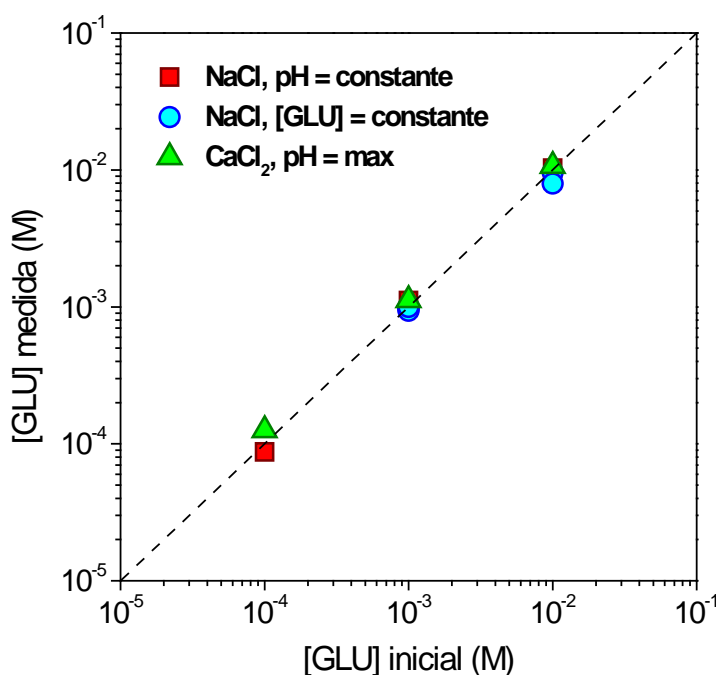


Figura 7.1. Resultados de la determinación de la [GLU] mediante análisis de Carbono Orgánico Total (TOC) de las muestras del experimento de solubilidad de Nd(OH)₃(am) en soluciones de NaCl y CaCl₂ en presencia de GLU.

7.2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS $\text{Nd}(\text{OH})_3$ y Nd_2O_3

Un adecuado conocimiento de la fase sólida responsable del control de la solubilidad es condición indispensable para la correcta interpretación de los experimentos de solubilidad. Por ello, para la caracterización del óxido de Nd(III) inicial (Nd_2O_3), el hidróxido original obtenido tras tres meses de hidratación ($\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$), así como las alícuotas de muestras representativas de los experimentos de solubilidad en presencia de GLU, se ha usado la técnica de difracción de rayos X (DRX).

Los diferentes sólidos se lavaron varias veces con etanol para eliminar el contenido en sal del sólido. En estudios previos, no se ha observado ninguna modificación de la fase sólida como consecuencia de este lavado.

Los resultados de los análisis por DRX se presentan en la Figura 7.2. Se incluyen los espectros del sólido inicial de $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ antes de entrar en contacto y en el posterior equilibrio con las soluciones de GLU, así como del óxido de neodimio puro, Nd_2O_3 , antes de su hidratación y conversión al hidróxido.

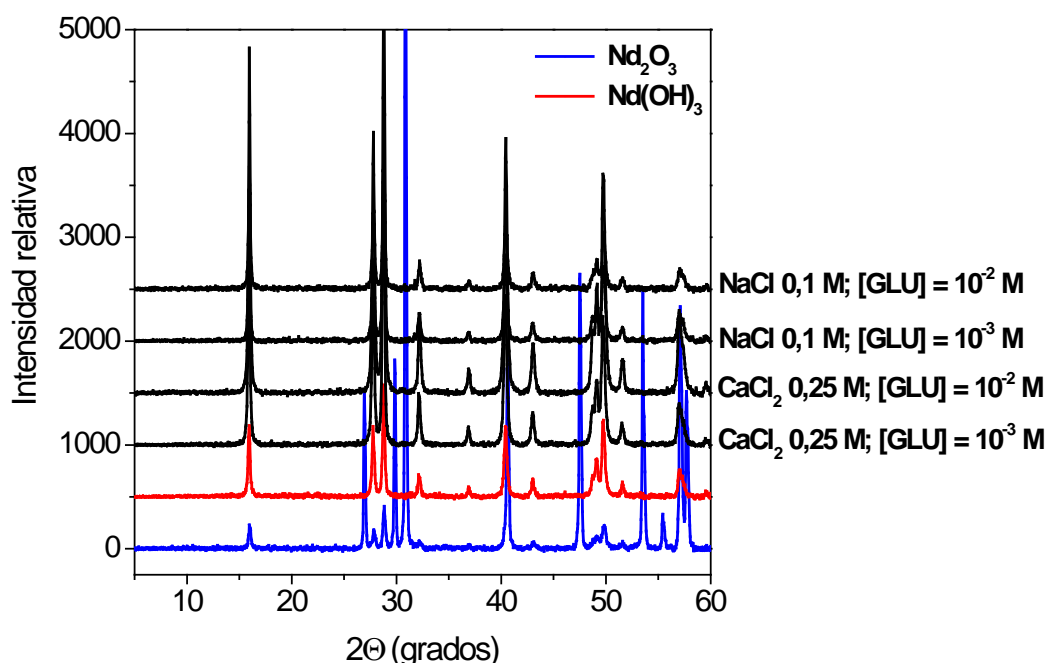


Figura 7.2. Espectros de difracción de rayos X de las muestras de sólidos de $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ en equilibrio con soluciones de NaCl y CaCl_2 , en presencia de GLU. Espectros del sólido $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ antes del contacto con GLU y de Nd_2O_3 antes de su hidratación.

En la Figura 7.2 se puede apreciar una perfecta concordancia entre los espectros de DRX del sólido $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ antes y después de estar en contacto con el GLU. De estos análisis se deduce que el material sólido inicial, $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$, permanece inalterable durante los experimentos de solubilidad, demostrándose de esta forma que no se han formado nuevas fases Nd-GLU y/o Ca-GLU. A pesar de que estos análisis demuestran que el $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ es la fase principal en todos los experimentos de solubilidad, la presencia de pequeñas cantidades de otros sólidos amorfos (y por lo tanto no detectables con DRX), no se puede descartar completamente.

7.2.4. RESULTADOS

Los resultados de los experimentos de solubilidad de $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ en soluciones 0,1 M y 5,0 M de NaCl se presentan en las Figura 7.3 y Figura 7.4, respectivamente. Las gráficas representan el logaritmo de la concentración Nd en solución frente al $-\log[\text{H}^+]$. En ambas gráficas se observa que el GLU, aun presente en concentraciones altas, 10^{-3} M y 10^{-2} M, no afecta a la solubilidad del Nd(III).

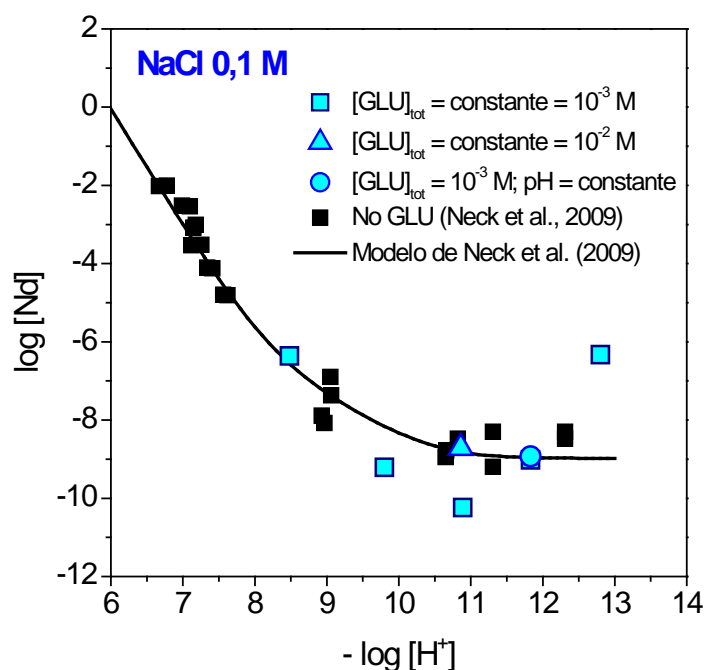


Figura 7.3. Solubilidad de $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ en NaCl 0,1 M en función de $-\log[\text{H}^+]$ (valores crecientes de pH), y en presencia de GLU. Comparación con los valores de solubilidad de $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$, en NaCl 0,1 M, en ausencia de GLU, obtenidos en estudios previos (Neck et al., 2009).

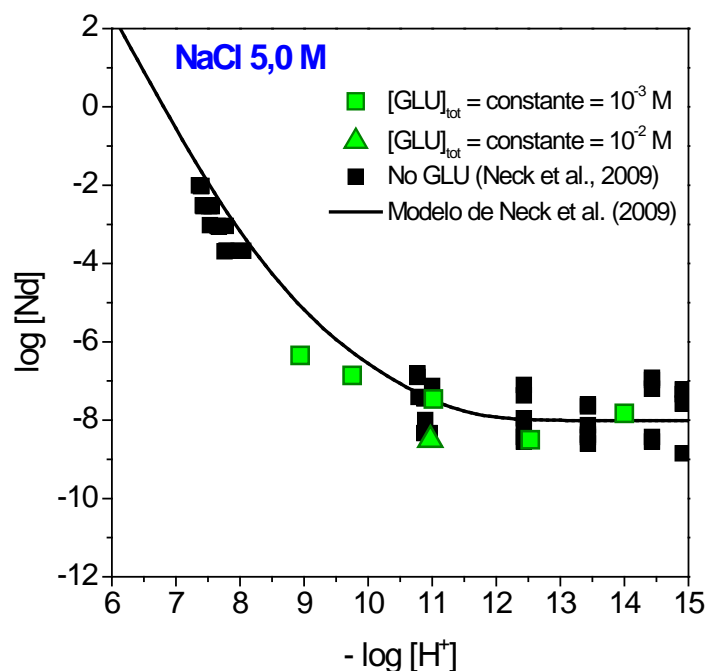


Figura 7.4. Solubilidad de $Nd(OH)_3(am)$ en NaCl 5,0 M, en función de $-\log[H^+]$ (valores crecientes de pH), y en presencia de GLU. Comparación con los valores de solubilidad de $Nd(OH)_3(am)$, en NaCl 5,0 M, en ausencia de GLU, obtenidos en estudios previos (Neck et al., 2009).

Comparando los resultados obtenidos en este estudio con los obtenidos en el trabajo de solubilidad de Nd(III) en ausencia de GLU de Neck et al. (2009), tomado como modelo del sistema en ausencia del ligando orgánico, se puede observar que la tendencia y el comportamiento del $Nd(OH)_3(am)$ son similares en ambos casos.

Con estos resultados, se puede afirmar que en las condiciones presentes en los sistemas con NaCl en los que se ha trabajado, y en ausencia de calcio, no se forman complejos acuosos Nd(III)-GLU estables, que supongan un aumento en la solubilidad de este radionucleido.

Resultados publicados en Tits et al. (2005), a partir de experimentos de sorción en presencia de GLU, sugerían la formación de complejos Am(III)-GLU y Eu(III)-GLU con una estequiometría 1:1. Al no observar, en los resultados obtenidos en este estudio, la formación de complejos Nd(III)-GLU, podría suponerse la pérdida de GLU en solución por posibles fenómenos de sorción o precipitación. Sin embargo, se ha confirmado previamente mediante análisis por DRX y TOC, que el hidróxido de Nd(III) permanece como la fase sólida principal, y que la concentración de GLU en solución es constante.

Con el objetivo de confirmar que el GLU no afecta a la solubilidad de Nd(III) en soluciones de NaCl, y evaluar la diferencia entre los resultados obtenidos en este trabajo con los de publicaciones previas, se han realizado, en paralelo, experimentos de solubilidad de Nd(III) en NaCl 0,1 M a pH constante, variando la concentración de GLU. Los resultados de estos experimentos se presentan en la Figura 7.5, en la cuál también se incluye el valor de la concentración de Nd obtenido en el experimento a concentración de GLU constante, 10^{-3} M, variando el pH.

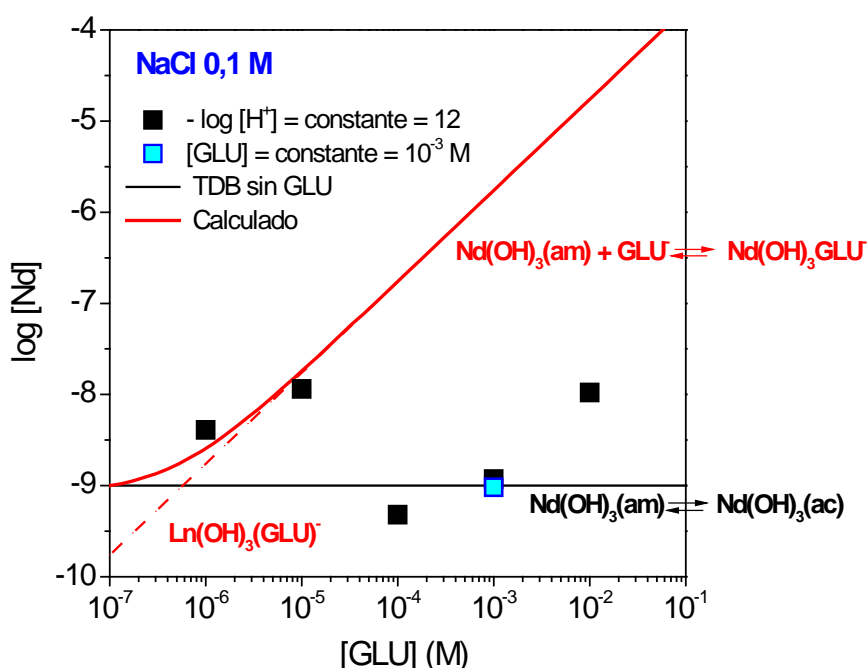


Figura 7.5. Solubilidad de Nd(III) en NaCl 0,1 M, a pH constante, variando la [GLU].
Líneas calculadas en base al esquema de especiación y constantes termodinámicas reflejadas en la Tabla 7.1.

Se observa como los valores de [Nd] están próximos al valor de la solubilidad de Nd(III) en ausencia de GLU (Neck et al., 2009), que es $-\log [Nd] = -9$. En la Figura 7.5 también se incluyen cálculos termodinámicos incluyendo la formación del complejo $Ln(III)(OH)_3(GLU)^-$ descrito en Tits et al. (2005). La figura confirma los resultados previos, observándose que el GLU no ejerce ningún efecto en la solubilidad de $Nd(OH)_3(am)$ en sistemas con soluciones de NaCl. Por otro lado, de acuerdo con las constantes de estabilidad publicadas en Tits et al. (2005), se esperaría un incremento considerable de la solubilidad de $Nd(OH)_3(am)$ debido a la formación del complejo $Nd(OH)_3(GLU)^-$ (línea roja sólida), pero en el sistema estudiado en este trabajo no se

observa efecto del GLU en la solubilidad del Nd(III), aun a concentraciones altas de GLU (10^{-2} M).

La curva de solubilidad trazada en la Figura 7.5 ha sido calculada considerando las reacciones y constantes de equilibrio incluidas en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Reacciones y constantes de equilibrio consideradas para trazar la curva de solubilidad de la Figura 7.5.

Reacción	log K	Referencia
$\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Nd}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$17,2 \pm 0,4$	Neck et al., 2009
$\text{Nd}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Nd}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+$	$-26,2 \pm 0,5$	Neck et al., 2009
$\text{Nd}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{GLU}^- \leftrightarrow \text{Nd}(\text{OH})_3\text{GLU}^- + 3\text{H}^+$	$-18,5 \pm 0,2$	Tits et al., 2005 (*)

* Descrita en la publicación original para Eu.

Una posible explicación a esta discrepancia sería la formación de complejos Ca-Am/Eu-GLU, ya que en Tits et al. (2005), los experimentos se llevaron a cabo con calcita como material sorbente, lo que significa que el Ca está presente en solución, pudiendo participar este catión en la formación de los complejos. Pero la formación de las especies Ca-Am/Eu-GLU se descartó en el trabajo de Tits et al. (2005), en analogía con ISA (Vercammen et al., 2001).

En paralelo a los experimentos de solubilidad de $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ en soluciones de NaCl, se llevaron a cabo ensayos en soluciones de CaCl_2 , a distintas fuerzas iónicas. Los resultados de los experimentos de solubilidad de Nd(III) en soluciones de CaCl_2 se presentan en la Figura 7.6 y Figura 7.7. En el sistema con bajas concentraciones de CaCl_2 , 0,25 M (Figura 7.6), la solubilidad de $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ aumenta significativamente en presencia de concentraciones de GLU iguales o superiores a 10^{-3} M, formándose especies con dependencia del pH, tal y como puede observarse en la Figura 7.6, ya que dicho efecto solo se observa a altos valores de $-\log [\text{H}^+]$. Dicha figura indica la participación del Ca en la formación de complejos Nd(III)-GLU.

Sin embargo, en el sistema de CaCl_2 3,5 M (Figura 7.7) no se observa dicho efecto del GLU en la solubilidad de $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$. Esto es debido a dos motivos: a) la formación de complejos ternarios Ca-Nd(III)-OH (descritos por Neck et al. (2009)) muy estables (responsables del incremento de la solubilidad entre los valores de $-\log[\text{H}^+] = 11$ y 12), y b) la formación de complejos Ca-GLU que limitan la concentración de GLU libre en disolución y que compiten con la formación de los complejos Ca-An(III/IV)-GLU.

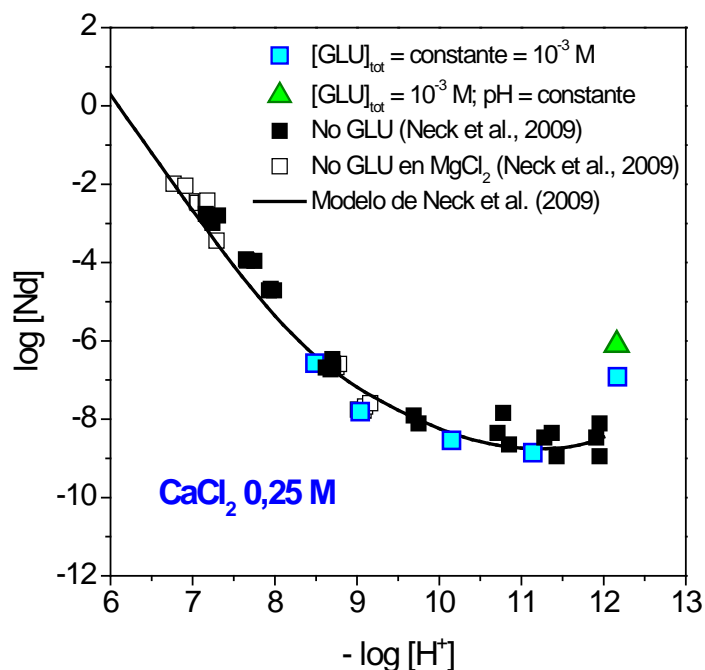


Figura 7.6. Solubilidad de $\text{Nd(OH)}_3(\text{am})$ en CaCl_2 0,25 M en función de $-\log[\text{H}^+]$ (valores crecientes de pH), y en presencia de GLU. Comparación con los valores de solubilidad de $\text{Nd(OH)}_3(\text{am})$ en ausencia de GLU obtenidos en estudios previos (Neck et al., 2009).

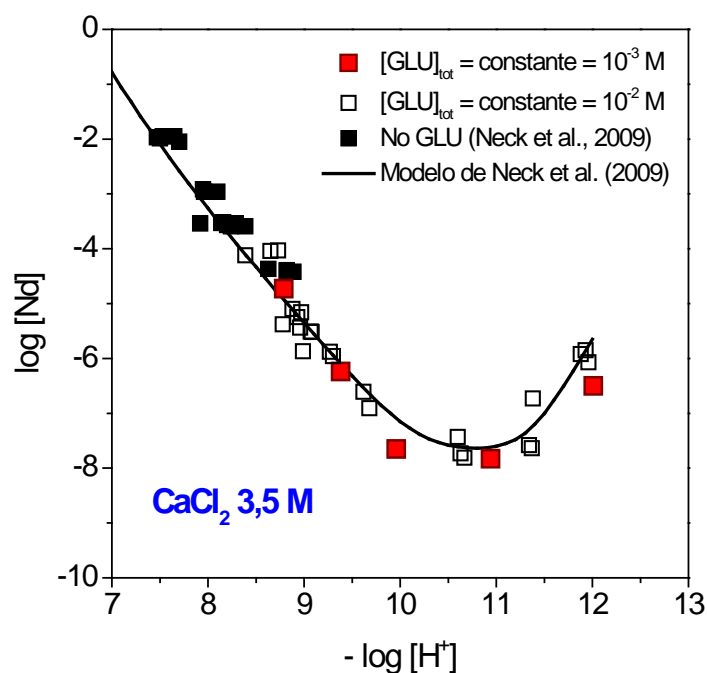


Figura 7.7. Solubilidad de $\text{Nd(OH)}_3(\text{am})$ en CaCl_2 3,5 M en función de $-\log[\text{H}^+]$ (valores crecientes de pH), y en presencia de GLU. Comparación con los valores de solubilidad de $\text{Nd(OH)}_3(\text{am})$ en ausencia de GLU obtenidos en estudios previos (Neck et al., 2009).

Con el objetivo de evaluar el efecto de todos los parámetros que pueden afectar al sistema, se llevaron a cabo, en paralelo, experimentos de solubilidad de $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ a pH y fuerza iónica constantes ($-\log[\text{H}^+] = 12$; $0,25 \text{ M CaCl}_2$), variando la concentración de GLU. De hecho, para esta concentración de CaCl_2 , el pH considerado es denominado pH_{max} , y viene definido por la solubilidad de la portlandita (Neck et al., 2009).

Los resultados de estos experimentos en CaCl_2 se presentan en la Figura 7.8. Dicha figura también incluye: la solubilidad del Nd(III) en ausencia de GLU (Neck et al., 2009), el dato de la solubilidad del Nd(III) a concentración de GLU constante en el sistema de CaCl_2 $0,25 \text{ M}$ a pH_{max} (en la gráfica de la Figura 7.6), y los valores de solubilidad del Cm(III) del experimento realizado para el análisis mediante fluorescencia inducida por láser (time-resolved laser induced fluorescence spectroscopy, TRLFS).

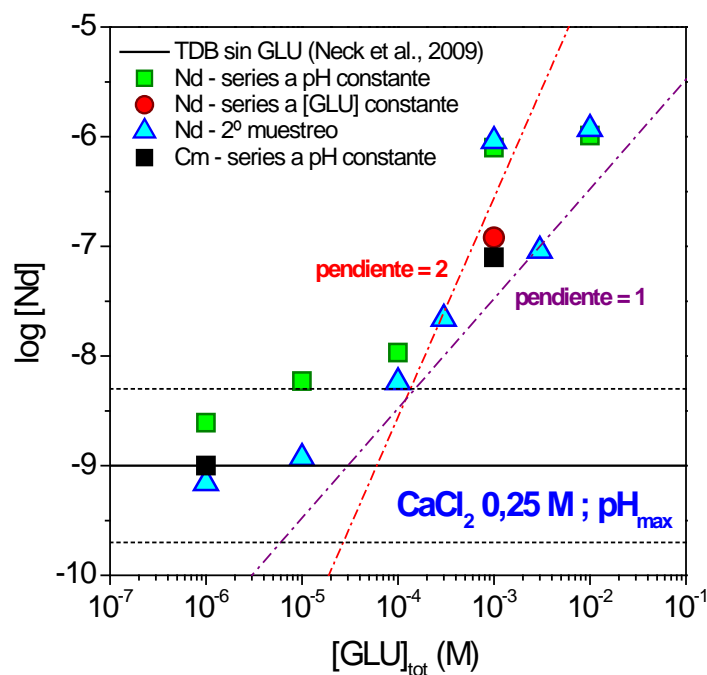


Figura 7.8. Solubilidad de $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ y $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{am})$ en CaCl_2 $0,25 \text{ M}$ como electrolito de fondo, a concentraciones crecientes de GLU. El valor del pH_c de la solución fue fijado en todos los casos a un valor de pH_{max} aproximadamente de 12.

Estos valores de concentración de Cm(III) en función de la concentración de GLU se han determinado a partir de la medida de la actividad de dicho radionucleido mediante centelleo líquido (LSC). Al poner todos los resultados en conjunto, queda clara la influencia del GLU en la solubilidad del Nd(III) en presencia de Ca, tal y como

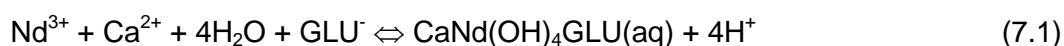
se evidenciaba a partir de los resultados comentados previamente. Este efecto comienza a ser detectable a partir de concentraciones de GLU próximas a 10^{-5} M – 10^{-4} M, llegando a ser significativo a concentraciones de GLU próximas a 10^{-3} M.

Los resultados presentados en la Figura 7.8 pueden ser ajustados en la zona donde la concentración de Nd(III) es dependiente de la concentración de GLU mediante una recta cuya pendiente nos proporciona el número de moléculas de ligando orgánico participantes en la reacción de equilibrio de formación del complejo Ca-Nd-GLU. La figura muestra como una pendiente de +1 (por lo tanto con Nd:GLU 1:1) permitiría explicar la mayor parte de los puntos experimentales, si bien una pendiente de 2 (resultado de Nd:GLU 1:2) no es totalmente descartable.

Con el fin de proponer una estequiometría para el/los complejo/s Ca-Nd-GLU formados, se resumen, en los siguientes puntos, las observaciones experimentales obtenidas en este trabajo, así como aquellas recogidas previamente en Tits et al. (2005):

- La formación del complejo aumenta a pH elevados. Teniendo en cuenta que la fase sólida que controla la solubilidad es $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ y que la especie acuosa predominante en estas condiciones de pH y ausencia de GLU es $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{aq})$, aparece como hipótesis plausible la formación de un complejo con $\text{Nd}:\text{OH}^-$ con estequiometría 1:4.
- La relación Nd:GLU 1:1 es la más plausible a partir de los resultados obtenidos en este trabajo, si bien la relación 1:2 no puede ser completamente descartada. La elección de una relación 1:1, sin embargo, queda reforzada en vista de los experimentos de sorción descritos en Tits et al. (2005).
- El Ca participa en la formación del complejo Nd con GLU. Teniendo en cuenta la carga -2 resultante de un complejo $\text{Nd}:\text{OH}:\text{GLU}$ 1:4:1, así como las indicaciones obtenidas a partir de TRLFS (ver apartado 7.3.2), se plantea la hipótesis de una relación Ca:Nd de 1:1. Esto daría lugar a la formación de un complejo neutro, de manera análoga al descrito para Th(IV): $\text{CaTh}(\text{OH})_4(\text{GLU})_2(\text{aq})$.

De acuerdo con las hipótesis planteadas arriba, el complejo final resultante sería $\text{CaNd}(\text{OH})_4\text{GLU}(\text{aq})$, de acuerdo con la reacción de complejación:



Debido a la complejidad del sistema (dependiente de la concentración de Ca, la concentración de GLU, el pH y la fuerza iónica I), así como a la falta de modelos termodinámicos y de actividad adecuados para el sistema Ca-GLU, estos resultados no permiten (todavía) la determinación de $\log^*\beta^0$ y los correspondientes coeficientes de actividad para la formación del complejo propuesto.

7.3. ESTUDIO DE LA COMPLEJACIÓN DE Cm(III) CON GLUCONATO EN SOLUCIONES DE NaCl/CaCl₂ MEDIANTE TRLFS

Existen muchas analogías entre los actínidos y lantánidos trivalentes, entre las que cabe destacar muchas propiedades químicas, tendencias sistemáticas en los datos termodinámicos y constantes de equilibrio que suelen correlacionarse con los radios iónicos. Debido a los radios iónicos tan similares que poseen Nd(III) y Cm(III) con otros actínidos trivalentes, como el Am(III) y el Pu(III), y a que estos dos últimos elementos presentan dificultades en la experimentación a niveles de concentración traza, es usual utilizar Nd(III) y Cm(III) como análogos de los actínidos trivalentes. El Cm(III), que posee propiedades fluorescentes, permite realizar investigaciones mediante TRLFS, y el Nd(III), que es un lantánido no radiactivo, es más fácil de manejar desde el punto de vista experimental. Por este motivo, se ha realizado un estudio de la complejación de Cm(III) con GLU mediante TRLFS, y así poder completar los resultados del estudio de solubilidad de Nd(III) en presencia de GLU, y por analogía, determinar los complejos que se forman entre el An(III) y GLU.

7.3.1. METODOLOGÍA

Las medidas mediante TRLFS se realizaron con muestras de Cm(III) en una concentración de 10^{-7} M, y estas muestras preparadas en disoluciones de NaCl con concentraciones entre 0,1 M y 2,5 M, o en disoluciones de CaCl₂ con concentraciones entre 0,1 M y 3,5 M. En los sistemas con NaCl como electrolito, las muestras se prepararon con dos concentraciones de Ca, 10^{-2} M y 10^{-3} M. Las medidas se comenzaron con una concentración inicial de GLU por muestra de 10^{-6} M, la cual se fue incrementando mediante pequeñas adiciones hasta alcanzar una concentración final de $3 \cdot 10^{-3}$ M. Después de cada adición de GLU, las muestras fueron equilibradas durante 1 día antes del correspondiente análisis mediante TRLFS.

La sorción de los complejos con Cm en la cubeta fue determinada para tiempos iguales o menores a 5 días.

7.3.2. RESULTADOS

En las Figura 7.9 y Figura 7.10 se presentan los resultados del análisis mediante TRLFS de muestras de Cm(III) en sistemas con NaCl y CaCl₂, en presencia de concentraciones crecientes de GLU.

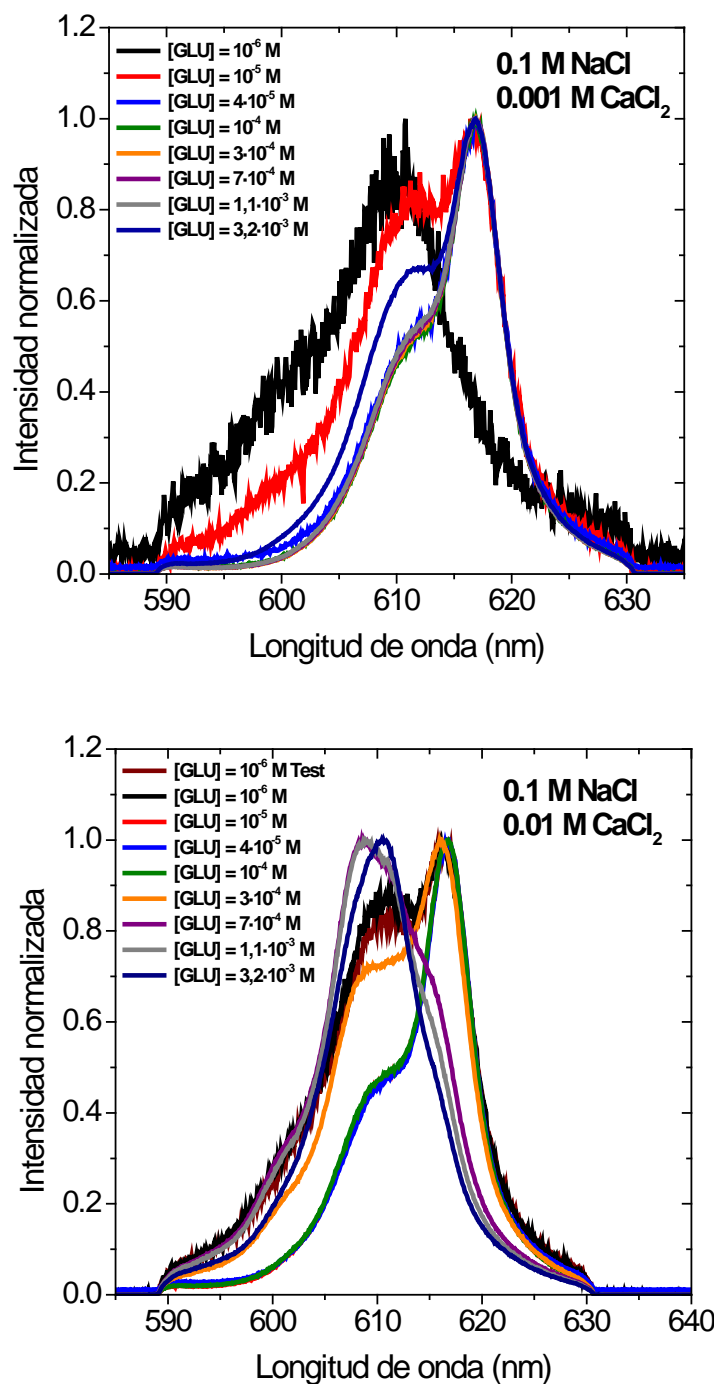


Figura 7.9. Espectros del análisis mediante TRLFS de Cm(III) ($[Cm]_{tot} \sim 10^{-7}$ M) en presencia de concentraciones crecientes de GLU, en NaCl 0.1 M y CaCl₂ 10^{-3} M y 10^{-2} M.

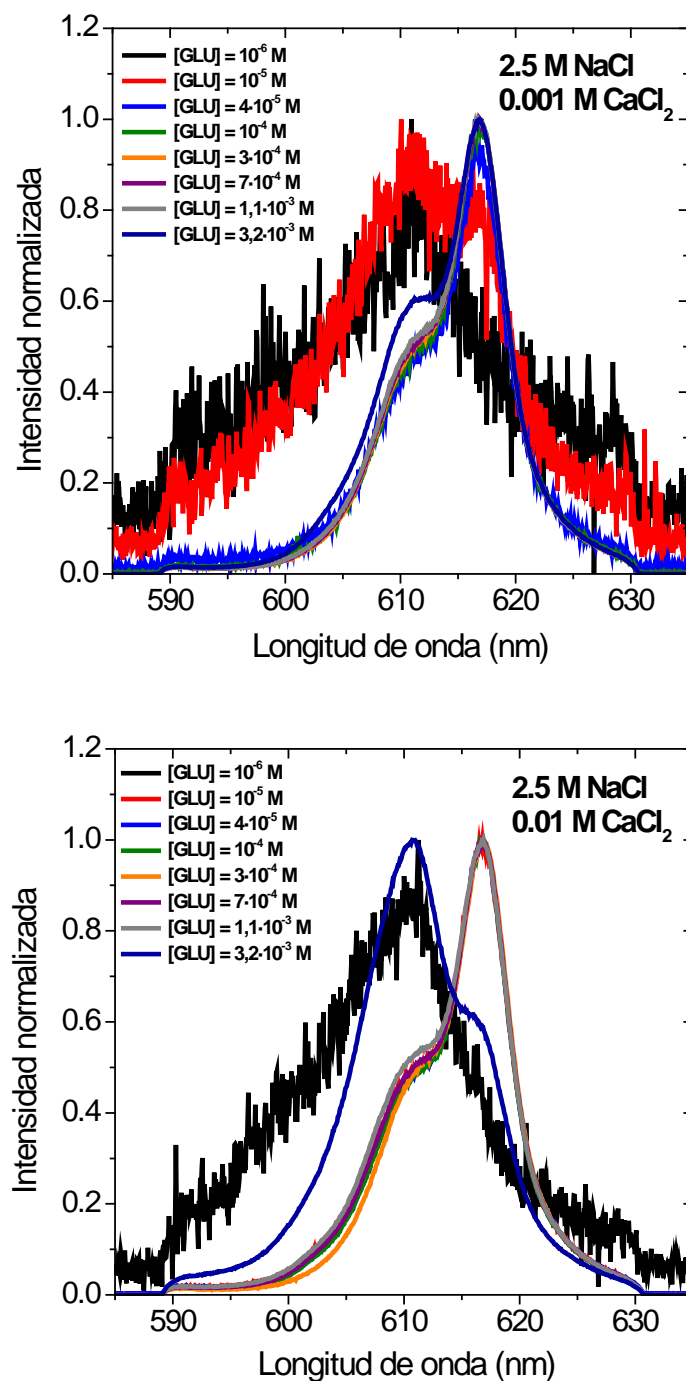


Figura 7.10. Espectros del análisis mediante TRLFS de Cm(III) ($[\text{Cm}]_{\text{tot}} \sim 10^{-7}$ M) en presencia de concentraciones crecientes de GLU, en NaCl 2.5 M y CaCl_2 10^{-3} M y 10^{-2} M.

Estos resultados indican la formación de dos a tres especies en este sistema de NaCl y concentraciones de Ca entre 10^{-3} M y 10^{-2} M. La comparación de los resultados de los experimentos llevados a cabo en las mismas condiciones, pero a diferente concentración de Ca, confirman el importante papel que desempeña el Ca en el proceso de formación del complejo Ca-Cm(III)-GLU. Para los sistemas NaCl 0,1 M /

CaCl_2 0,001 M, NaCl 2,5 M / CaCl_2 0,001 M y NaCl 2,5 M / CaCl_2 0,01 M, el primer espectro obtenido para una concentración de GLU de 10^{-6} M, es muy ruidoso y corresponde a la especie $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{aq})$ (según lo esperado en ausencia de GLU).

En el caso de NaCl 0,1 M / CaCl_2 0,01 M, una concentración de GLU de 10^{-6} M es suficiente para formar un complejo Ca-Nd-GLU , que aparece con un desfase significativo hacia longitudes de onda mas grandes. El resultado de incrementar la concentración de GLU demuestra claramente que el segundo pico corresponde a una especie Ca-Cm-GLU , con una posible relación Cm:Ca de 1:1.

Los resultados de solubilidad de Cm(III) en sistemas con soluciones 0,1 M y 3,5 M de CaCl_2 se incluyen en la Figura 7.11. A partir de estos espectros se pueden identificar en estos sistemas de dos a tres especies diferentes de complejos Ca-Cm(III)-GLU . En el sistema CaCl_2 0,1 M, una concentración de GLU de 10^{-6} M es suficiente para formar un complejo Ca-Cm-GLU . De acuerdo con los experimentos de solubilidad, sin embargo, la concentración de esta nueva especie no es suficiente como para producir un incremento significativo en la solubilidad de $\text{Ln(III)/An(III)(OH)}_3(\text{am})$.

En la Figura 7.11 se observa claramente que en el sistema de CaCl_2 3,5 M, el GLU prácticamente no tiene ningún efecto, debido a la formación de los complejos ternarios Ca-Cm(III)-OH (Rabung et al., 2008), que son muy estables en este sistema.

También es importante destacar la elevada reproducibilidad de los datos obtenidos en muestras independientes en este trabajo. Así mismo, también se confirma la gran concordancia de los resultados derivados de este estudio con los resultados publicados en trabajos previos (Rabung et al., 2008), para el Cm(III) en las muestras de CaCl_2 3,5 M y a bajas concentraciones de GLU.

Todas estas observaciones y conclusiones obtenidas de los espectros de emisión de TRLFS de Cm(III) , confirmaron lo observado en los ensayos de solubilidad del Nd(III) , dejando sin lugar a dudas la participación del Ca en la formación de complejos ternarios $\text{Ca-Ln(III)/An(III)-GLU}$ estables en las condiciones en las que se han realizado los ensayos.

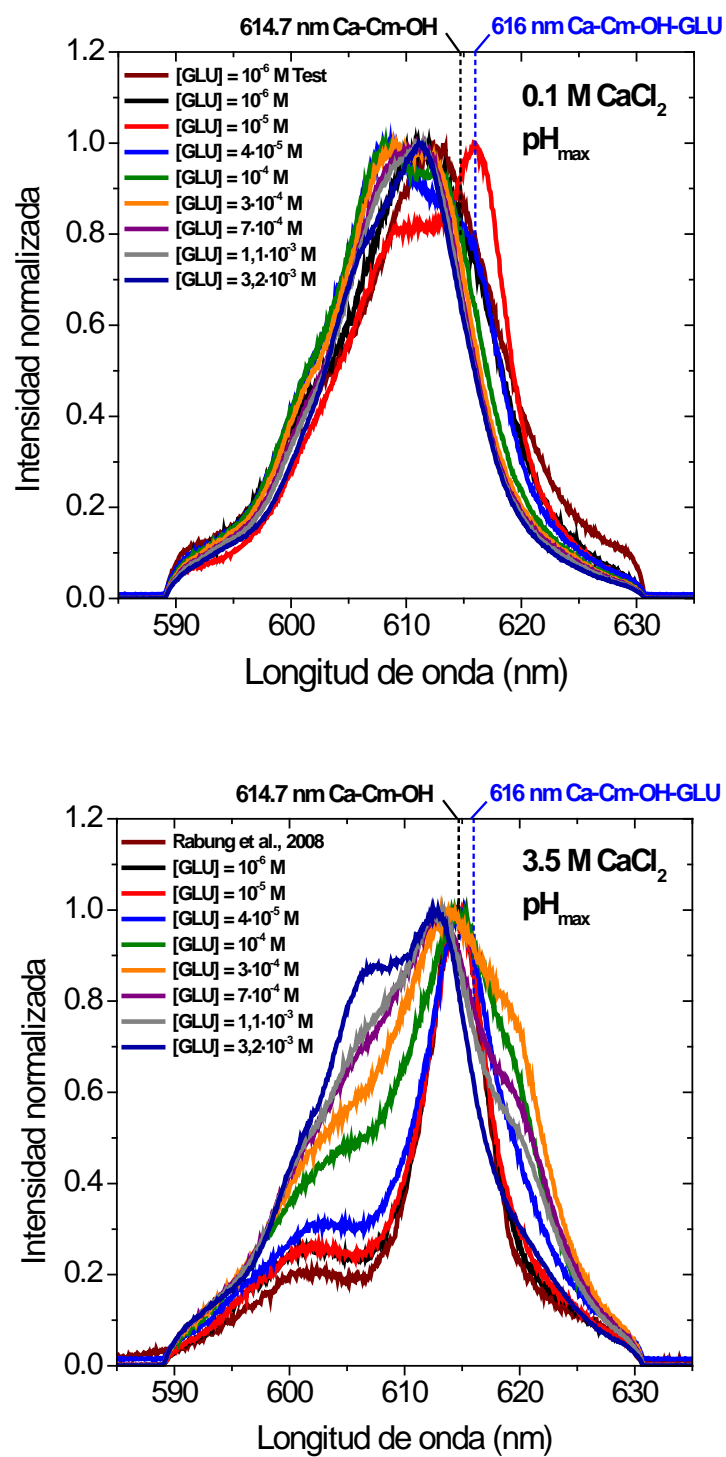


Figura 7.11. Espectros del análisis mediante TRLFS de Cm(III) ($[Cm]_{tot} \sim 10^{-7}$ M) en presencia de concentraciones crecientes de GLU, en soluciones de CaCl₂ (a) 0,1 M y (b) 3,5 M, a pH = pH_{max}.

7.4. SOLUBILIDAD DE $\text{NpO}_2(\text{am,hid})$ EN SOLUCIONES DE CaCl_2 EN PRESENCIA DE GLUCONATO

7.4.1. METODOLOGÍA

Todos los experimentos fueron llevados a cabo en una cámara de guantes con atmósfera controlada de argón en el centro de investigación KIT-INE (Alemania).

Las disoluciones de CaCl_2 fueron preparadas con $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en agua desionizada y desgasificada con Ar.

El Np(IV) fue obtenido mediante reducción química con ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), 0,05 M, como agente reductor, de una solución madre de Np(V) , a $\text{pH} = 8$. El pH de esta solución se llevó hasta un valor de $\text{pH} = 12$, en cuyo punto se logró la precipitación de $\text{NpO}_2(\text{am,hid})$ en dos días. La fase sólida resultante fue dividida en diferentes experimentos con soluciones de CaCl_2 de concentraciones entre 0,1 M y 3,5 M, como electrolito. La concentración de GLU en estos experimentos cubrió el rango entre 10^{-6} M y 10^{-2} M. Tras el tiempo correspondiente de equilibrio (de 1 a 3 semanas), la fase acuosa o sobrenadante de las muestras fue ultrafiltrada a través de un filtro de 10kD, y posteriormente se midió la actividad en dichas alícuotas ultrafiltradas en un contador de centelleo líquido.

7.4.2. RESULTADOS

En la Figura 7.12 se presentan los resultados de los experimentos de solubilidad de $\text{NpO}_2(\text{am,hid})$ en soluciones 0,25 M y 3,5 M de CaCl_2 , en presencia de una concentración constante de GLU, 10^{-3} M, variando el pH . Dicha figura también incluye los valores de solubilidad para el Np(IV) del sistema en ausencia de GLU, tomado como referencia para comparar y estudiar el posible efecto de la presencia del ligando orgánico en la solubilidad del neptunio (Fellhauer et al., 2010).

Dichos resultados permiten ver el efecto que tiene el GLU en la solubilidad de Np(IV) en ambos experimentos, tanto a baja como a alta fuerza iónica. Pero dicho efecto comienza a ser significativo a partir de pH aproximadamente 10, observándose un incremento en la solubilidad de $\text{NpO}_2(\text{am,hid})$. Sin embargo, a pH 9, se observa una disminución en la solubilidad de $\text{NpO}_2(\text{am,hid})$.

Es importante destacar que en el rango de valores de pH 10 a 12, se observa, prácticamente, el mismo comportamiento de solubilidad del $\text{NpO}_2(\text{am,hid})$ independientemente de la fuerza iónica y la concentración de calcio.

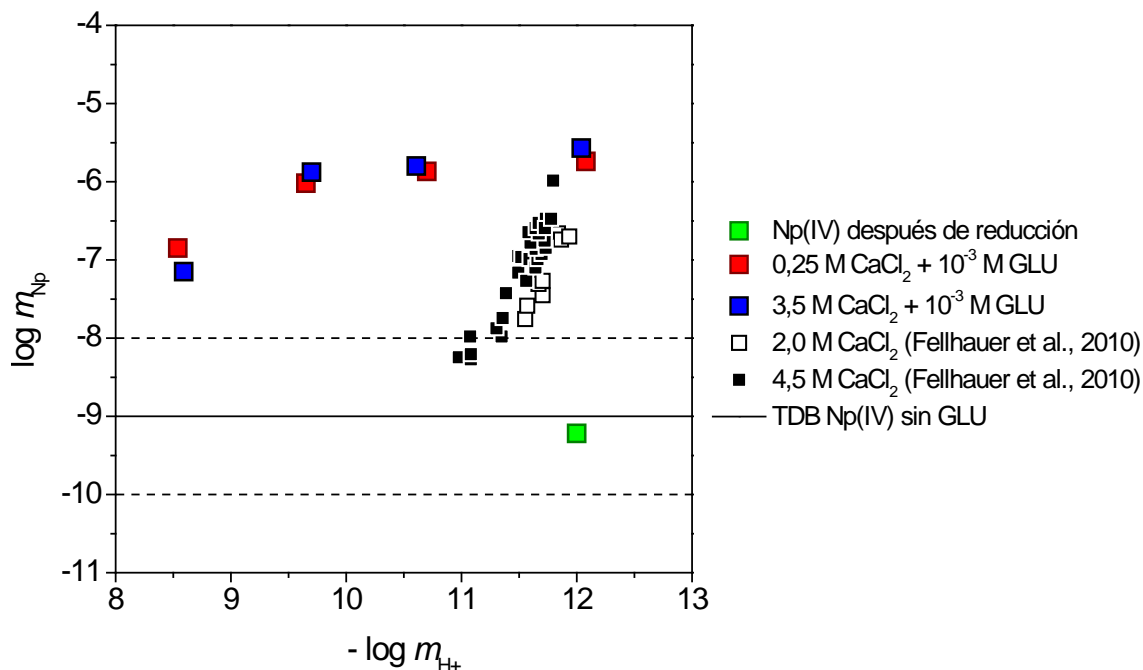


Figura 7.12. Solubilidad de $\text{NpO}_2(\text{am,hid})$ en soluciones de CaCl_2 0.25 M y 3.5 M, variando el valor de pH_c , $9 \leq \text{pH} \leq 12$, y en presencia de una concentración constante de GLU, $[\text{GLU}]_{\text{tot}} = 10^{-3}$ M. Los valores presentados como cuadrados negros y blancos corresponden a la concentración de Np(IV) en CaCl_2 2.0 M y 4.5 M, en ausencia de GLU (Fellhauer et al, 2010). El cuadrado verde corresponde a la solubilidad del Np(IV) obtenido después de la reducción. La línea gris sólida corresponde al valor de la solubilidad del Np(IV) en la TDB.

En la Figura 7.12 también está incluido el valor de la solubilidad del Np(IV) después de haber sido reducido. Esto permite asegurar que el neptunio presente en el experimento realizado está en estado tetravalente, ya que si la reducción del neptunio no hubiera sido completa, y este radionucleido estuviera como Np(V), la solubilidad del mismo sería mucho mayor ($\sim 10^{-6}$ M a $\text{pH} \sim 12$, Neck et al. (1992)).

La Figura 7.13 muestra los resultados de los experimentos de solubilidad de $\text{NpO}_2(\text{am,hid})$ en soluciones de CaCl_2 , cuyas concentraciones variaron entre 0.1 M y 3.5 M, a pH constante con un valor de $\text{pH}_{\text{max}} \sim 12$, y en presencia de concentraciones crecientes de GLU. Se observa el importante efecto que tiene el GLU en la solubilidad de $\text{NpO}_2(\text{am,hid})$ en soluciones de CaCl_2 , siendo mucho más fuerte el incremento de la

solubilidad del Np(IV) a mayores concentraciones de Ca, debido muy posiblemente a la formación de complejos ternarios análogos a los ya descritos en la literatura para el Th(IV) (Tits et al., 2005), confirmando lo propuesto anteriormente a partir de los resultados presentados en la Figura 7.12.

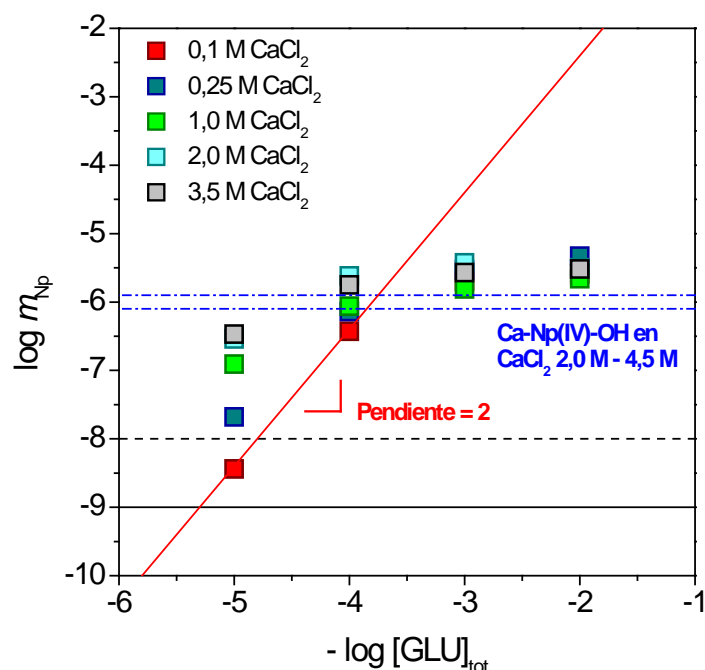


Figura 7.13. Solubilidad de $\text{NpO}_2(\text{am,hid})$ en soluciones de CaCl_2 0,1 M, 0,25 M, 1,0 M, 2,0 M y 3,5 M, en presencia de concentraciones crecientes de GLU. El pH_c de la soluciones se fijó en todos los casos en un valor de $\text{pH}_{\text{max}} \sim 12$. Las líneas discontinuas azules corresponden a la concentración de Np esperada en CaCl_2 2,0 M y 4,5 M debido a la formación de complejos Ca-Np(IV)-OH , (Fellhauer et al., 2010).

La solubilidad del Np(IV) en presencia de GLU aumenta con una pendiente cuyo valor es próximo a 2 para el sistema más diluido, lo cual confirma la posibilidad de que sea 2 el número de moléculas de ligando orgánico que participan en la formación del complejo resultante.

Observando la gráfica de la Figura 7.13, se aprecia que el sistema estudiado parece llegar a un nivel de saturación a una concentración de Np(IV) próxima a $10^{-5.8}$ M, independientemente de la concentración de Ca del sistema. Este comportamiento podría explicarse con la formación de una nueva fase sólida de Np(IV)-GLU, limitando la solubilidad del Np(IV). Cabe destacar que en experimentos de solubilidad realizados con Th(IV) en presencia de gluconato, Colàs et al. (2011),

observaron para concentraciones elevadas de GLU, la formación de una fase sólida indefinida sobre el sólido inicial, que podría corresponder a una nueva fase de Th-GLU. Esta hipótesis respaldaría los resultados obtenidos a concentración de GLU constante y variando el pH (Figura 7.12), en cuyo caso se observa el mismo comportamiento de saturación del sistema, y a la misma concentración de Np(IV): $[Np] \sim 10^{-5.5}$.

A partir de los resultados anteriores, en la Figura 7.14 se han representado los valores de concentración de Np(IV) a una concentración constante de GLU, $[GLU] = 10^{-5}$ M, en función de la concentración de Ca del sistema. Se observa claramente el papel que juega el calcio en la formación del complejo ternario Ca-Np(IV)-GLU, ya que para una misma concentración de GLU, el incremento de la solubilidad del Np(IV) está directamente relacionado con el aumento de la concentración de Ca.

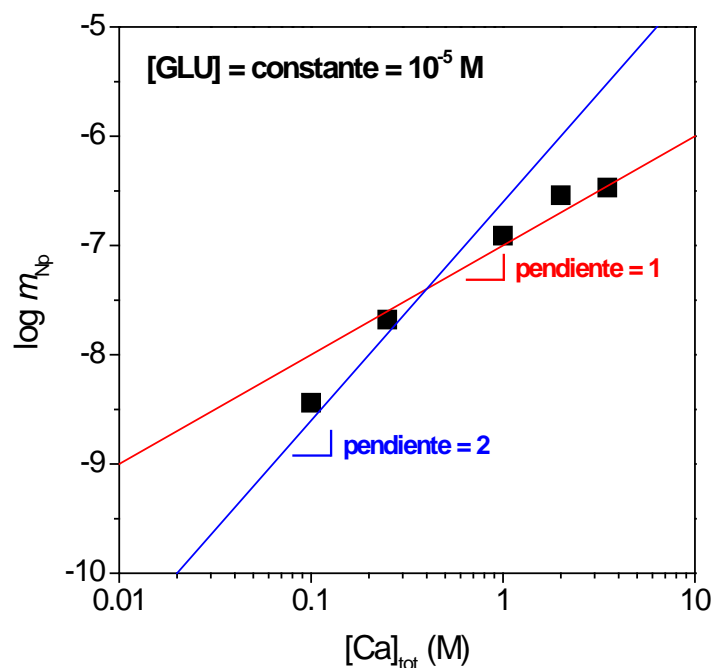


Figura 7.14. Concentración de Np(IV) en presencia de concentraciones crecientes de Ca, a una concentración de GLU constante, $[GLU] = 10^{-5}$ M.

A la vista de la Figura 7.14, aun no está claro si los valores se pueden ajustar con una recta de pendiente 1 ó 2. Dicha pendiente nos permitiría determinar el número de átomos de Ca participantes en la reacción de formación del complejo con Np(IV) y GLU. Dicha incertidumbre se debe a que los valores de $[Np(IV)]$ representados en la gráfica, pertenecen a muestras con diferentes fuerzas iónicas. Además puede ser que los valores de $[Np(IV)]$ de las muestras con elevadas concentraciones de Ca, estén

afectados por la posible formación de la fase sólida de Np(IV)-GLU que tiene lugar en esas condiciones, tal y como se ha descrito anteriormente.

Todas las observaciones realizadas en este sistema serían coherentes con la formación de la especie $\text{CaNp}(\text{OH})_4(\text{GLU})_2$ análoga a la descrita anteriormente para Th(IV) (Tits et al., 2005), ya que:

- la formación de la especie es independiente del pH (por lo menos en el rango de pH 9,5 – 12,5). Considerando que tanto la fase sólida de Np(IV) que controla la solubilidad en el sistema, como la especie acuosa predominante en ausencia de GLU, tienen 4 hidroxilos, aparece como plausible la hipótesis de que el complejo formado (en este rango de pH), conste igualmente de una relación Np(IV):OH de 1:4.
- no se observa influencia de la fuerza iónica en la solubilidad de Np(IV), lo cual estaría en concordancia con la predominancia de una especie neutra en disolución acuosa.
- de acuerdo con el análisis de la pendiente para experimentos a diferente concentración de Ca, la estequiometría Np(IV):Ca del complejo puede ser 1:1 ó 1:2.

7.5. CONCLUSIONES

Las conclusiones principales que se extraen de este trabajo son:

- El ligando orgánico GLU no parece tener efecto alguno en la solubilidad de $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ en sistemas en ausencia de calcio, ó con una concentración de Ca por debajo de 10^{-3} M, sin embargo, a mayores concentraciones de Ca, el GLU tiene un claro, aunque limitado, efecto en la solubilidad del neodimio, debido a la formación de complejos ternarios Ca-Nd-GLU.
- Los análisis mediante TRLFS han confirmado la participación del Ca en la formación de los complejos Cm(III)-GLU.
- La solubilidad de $\text{NpO}_2(\text{am})$ aumenta de forma significativa en presencia de GLU, debido muy probablemente a la formación de complejos ternarios Ca-Np(IV)-GLU. Los resultados experimentales han proporcionado evidencias consistentes con la formación de una especie acuosa ternaria $\text{CaNp}(\text{IV})(\text{OH})_4\text{GLU}_2(\text{ac})$, análoga a la descrita previamente para Th(IV).

- En soluciones de CaCl_2 y en presencia de GLU, el límite superior en la concentración de Np(IV) es aproximadamente $10^{-5.5}$ M, formándose muy probablemente una fase sólida de Np(IV)-GLU .

De forma general, es importante tener en cuenta que a la concentración de GLU esperada en un almacenamiento de RBMA, sería inferior a 10^{-7} M (Wieland y Van Loon, 2003), si se asumiera la adsorción del GLU en el cemento. En este caso, no habría ningún efecto de este ligando orgánico en la solubilidad de actínidos tri- y tetravalentes. Sin embargo, suponiendo que el GLU no se adsorba en el cemento, la concentración de este ligando orgánico en un almacenamiento de RBMA sería de 10^{-2} M (Wieland y Van Loon, 2003), en cuyo caso la solubilidad de An(III) y An(IV) puede verse incrementada en un factor de 2 a 4 órdenes de magnitud. También hay que considerar otros factores que afectan al sistema, como son el pH y la concentración de Ca.

Capítulo 8 - Conclusiones

Capítulo 8

Conclusiones

El objetivo de este trabajo de investigación ha sido estudiar el comportamiento de sorción de radionucleidos críticos en materiales cementantes utilizados en almacenamientos de residuos radiactivos, así como analizar el efecto que tienen compuestos orgánicos, presentes en dichos residuos, en la movilidad y solubilidad de los radionucleidos.

Los ensayos de sorción se han realizado en las condiciones alcalinas y anóxicas que se esperan en un almacenamiento de residuos radiactivos. Se ha utilizado hormigón, mortero y fases CSH como materiales sólidos, y se ha estudiado la sorción mediante ensayos en batch, realizando cinéticas e isothermas y obteniendo el coeficiente de distribución, R_d en distintas condiciones experimentales.

Se ha evaluado el efecto que produce el ácido isosacarínico, ISA, producido por la degradación alcalina de la celulosa, y el ácido glucónico, GLU, añadido como plastificante, en la sorción y solubilidad de actínidos tri y tetravalentes.

Las principales conclusiones que se obtienen del trabajo de investigación presentado en esta memoria, son las siguientes:

- **Se han aportado, por primera vez y en condiciones relevantes, resultados experimentales de sorción, en el hormigón y mortero utilizado en el almacenamiento de El Cabril, de radionucleidos muy críticos desde el punto de vista de seguridad de un almacenamiento de residuos radiactivos como son: $^{137}\text{Cs(I)}$, $^{233}\text{U(VI)}$, $^{60}\text{Co(II)}$ y $^{75}\text{Se(IV)}$.**
- Los estudios cinéticos demuestran una sorción muy rápida en el caso del **uranio, que además presenta la mayor capacidad de sorción sobre ambos materiales.** Los demás elementos estudiados precisan, al menos, dos semanas de contacto para alcanzar el equilibrio. La sorción de los trazadores estudiados en los sólidos sigue el orden **$\text{U(VI)} > \text{Co(II)} > \text{Cs(I)} > \text{Se(IV)}$.**

- **Se han llevado a cabo isothermas de sorción, cubriendo un rango de concentraciones de aproximadamente entre $1 \cdot 10^{-10}$ M hasta $5 \cdot 10^{-5}$ M.** En algunos casos la sorción es no lineal, sugiriendo la existencia de dos sitios de sorción en el sólido, como es el caso del cesio. Esto demuestra la importancia de la realización de ensayos de este tipo y no únicamente la determinación de un R_d .
- **Se ha demostrado que en condiciones alcalinas y reductoras, tiene lugar la formación del complejo Np(IV)-GLU del tipo $\text{Np(OH)}_4\text{GLU}^-$.** La aplicación del método Schubert a una serie de experimentos de sorción a diferentes pH y concentraciones de GLU, ha permitido la determinación de la constante de estabilidad para la formación de dicho complejo, cuyo valor es $\log^* \beta_{1,4,1}^0 = -3.19 \pm 0.21$.
- Tanto la estequiometría como la constante de estabilidad obtenidas para el complejo entre Np(IV) y GLU, **son consistentes con los datos ya disponibles para los complejos de Th(IV)-, U(IV)- y Pu(IV)-GLU.**
- **Aunque el complejo $\text{Np(OH)}_4\text{GLU}^-$ comienza a ser predominante a una concentración $[\text{GLU}]_{\text{libre}} > 10^{-6}$ M, el impacto que tiene en la sorción y solubilidad del Np(IV) es limitado,** ya que en las condiciones presentes en un almacenamiento construido con materiales cementantes, la $[\text{GLU}]_{\text{libre}}$ esperada es de $\sim 10^{-7}$ M.
- **A través de los experimentos de sorción de Np(IV) a diferentes pH y concentraciones de GLU, en presencia de calcio, no ha sido posible concluir exactamente que tipo de complejo se forma.** Los resultados de estos ensayos parecen indicar la posible formación del complejo ternario Ca-Np(IV)-GLU, similar al descrito para el Th(IV), con una estequiometría 1:1:2, es decir, la posible formación del complejo $\text{CaNp(OH)}_4(\text{GLU})_2$.
- **Se han determinado los coeficientes de distribución de $^{238}\text{Pu(IV)}$ y $^{99}\text{Tc(IV)}$ en hormigón, mortero y sistemas con fases CSH.** En el caso del Pu(IV), los valores de R_d han sido muy elevados en todos los materiales utilizados como sólidos sorbentes ($\log R_d \sim 5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$), a pesar de las diferencias en valores de parámetros como el pH y la concentración de Ca en las aguas de equilibrio. La cinética de sorción del Pu(IV) es muy rápida sobre las fases CSH, mientras que se precisan algo más de dos semanas de contacto con el hormigón y mortero. Con Tc(IV), el equilibrio tardó en alcanzarse aproximadamente un mes en todos los sistemas. La

sorción de Tc(IV) sobre el hormigón, mortero y fases CSH es bastante similar, con una sorción ligeramente mayor sobre la fase CSH con relación Ca/Si 1,7. El R_d del Pu(IV) es casi dos órdenes de magnitud superior que el del Tc(IV).

- **Se ha demostrado el efecto del ligando orgánico ISA en la sorción de Pu(IV) y Tc(IV) en el hormigón y mortero de El Cabril, y en las fases CSH sintetizadas con diferente relación Ca/Si.** Se ha observado que en condiciones hiperalcalinas y reductoras, se forman complejos Pu(IV)- y Tc(IV)-ISA en solución, los cuales son muy estables. En dichos complejos es muy probable la participación del Ca que se encuentra en solución, que haría aun mas estables estos complejos. Concentraciones de ISA en torno a 10^{-4} - 10^{-3} M, son suficientes para disminuir los valores de R_d de sorción del Pu(IV) cinco ordenes de magnitud en el hormigón, y tres ordenes de magnitud en el mortero y en la fase CSH 1,7. Para el Tc(IV), una concentración de ISA en torno a 10^{-4} M es suficiente para disminuir el valor de R_d dos órdenes de magnitud en el hormigón y el mortero, mientras que en la fase CSH 1,7 dicho efecto se observa a concentraciones de ISA menores, pero el valor de R_d disminuye poco mas de un orden de magnitud.
- **El ligando orgánico GLU tiene un claro, aunque limitado, efecto en la solubilidad de Nd(OH)₃(am) en presencia de Ca²⁺.** Dicho efecto es observado con concentraciones de GLU superiores a 10^{-3} M, y en soluciones diluidas (0,25 M) de CaCl₂. En soluciones concentradas de CaCl₂ (3,5 M), este efecto no se observa debido a que la formación de los complejos Ca-GLU y Ca-Nd-OH predomina a la de los complejos Ca-Nd(III)-GLU que se forman en soluciones diluidas de CaCl₂.
- **La participación del Ca en la formación de complejos con actínidos trivalentes en ambientes cementantes salinos ha sido confirmada por estudios realizados mediante TRLFS con Cm(III) en presencia de GLU.**
- La solubilidad de NpO₂(am) aumenta de forma significativa en presencia de GLU, debido muy probablemente a la formación de complejos ternarios Ca-Np(IV)-GLU. Los resultados experimentales han proporcionado evidencias consistentes con la formación de una especie acuosa ternaria CaNp(IV)(OH)₄GLU₂(ac), análoga a la descrita previamente para el Th(IV).
- En soluciones de CaCl₂ y en presencia de GLU, el límite superior en la concentración de Np(IV) es aproximadamente $10^{-5.5}$ M, formándose muy probablemente una fase sólida de Np(IV)-GLU.

Bibliografía

Bibliografía

- Aggarwal, S., Angus, M J, Tyson, A., 1990. Phase characterization of cementitious components of a waste repository and the potential of individual phases for sorption of radioisotopes. *Waste Management* 2, pp. 399.
- Aggarwal, S., Angus, M J, Ketchen, J., 2000. Sorption of Radionuclides onto specific mineral phases presents in repository cements. AEA-D&R-0395. NSS/R312, 2000.
- Albinsson, Y., Andersson, K., Börjesson, S., Allard, B., 1993. Difussion of radionuclides in concrete/bentonite systems. SKB Technical Report 93-29.
- Allard, S., Ekberg, C., 2006. Complexing properties of alpha-isosaccharinate: Stability constants, enthalpies and entropies of Th-complexation with uncertainty analysis. *Journal of Solution Chemistry* 35, 1173-1186.
- Alonso, U., Missana, T., García-Gutierrez, M., Rojo, H., Patelli, A., Rigato, V., Ceccato, D., 2012. Characterisation of concrete, mortar and calcium silicate hydrtaed phases (CSH) and thorium retention analyses by ion beam techniques.
- Altmaier, M., Metz, V., Neck, V., Müller, R., Fanghänel, Th., 2003. Solid-liquid equilibria of $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{cr})$ and $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in the system $\text{Mg-Na-H-OH-Cl-H}_2\text{O}$ at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3595-3601.
- Askarieh, M.M., Chambers, A.V., Daniel, F.B.D., Fitzgerald, P.L., Holtom, G.J., Pilkington, N.J., Res, J.H., 2000. The chemical and microbial degradation of cellulose in the near field of a repository for radioactive wastes. *Waste Management* 20, 93-106.
- Astudillo, J., 2001. El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología. ENRESA, p.200.
- Atkinson, A., Guppy, R.M., 1989. Evolution of pH in a radwaste Repository. Leaching of Modified Cement and Reactions with Groundwater. DoE/RW/89/025 (Part 39. Harwell Laboratory, Oxfordshire, Inglaterra.

- Baston, G.M.N., Berry, J.A., Bond, K.A., Brownsword, M., Linklater, C.M., 1992. Effects of organic degradation products on the sorption of actinides. *Radiochimica Acta* 52/53, 349-356.
- Baur, I., Johnson, C.A., 2003. Sorption of Selenite and Selenate to Cement Minerals. *Environmental Science and Technology* 37, 3442-3447.
- Bayliss, S., Hawortha, A., McCrohon, R., Moreton, A.D., Oliver, P., Pilkington, N.J., Smith, A.J., Smith-Briggs, J.L., 1991. Radioelement Behaviour in a Cementitious Environment. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 257, 641-649.
- Bayliss, S., McCrohon, R., Oliver, P., Pilkington N.-J., Thomason, H.P., 1996. Near-Field Sorption Studies: January 1989 to June 1991. UKAEA. Report NSSIR277, Harwell, Reino Unido.
- Berner, U., 1988. Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals. *Radiochimica Acta* 44/45, 387-393.
- Berner, U., 2002. Radionuclide concentration limits in the cementitious near-field of an ILW repository. PSI report (Bericht) 02-26, 48p. Paul Scherrer Institute, Suiza.
- Boletín Oficial del Estado: *Convocatoria pública para la selección de los municipios candidatos a albergar el emplazamiento del Almacén Temporal Centralizado de combustible nuclear gastado y residuos radiactivos de alta actividad (ATC) y su centro tecnológico asociado*. BOE nº 313 del 29 de diciembre de 2009. pp. 111431-111439.
- Bonhoure, I., Scheidegger, A.M., Wieland, E., Dähn, R., 2002. Iodine species uptake by cement and CSH studied by I K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Radiochimica Acta* 90, 647-651.
- Bradbury, M.H., 1994. Sorption Databases for the Cementitious Near Field of a L/ILW Repository for Performance Assessment. NAGRA Technical Report, Suiza.
- Bradbury, M.H., Sarott, F.-L., 1995. Sorption data-bases for the cementitious near-field of a L/ILW repository for performance assessment. PSI Technical Report 95-06. Paul Scherrer Institute, Suiza.
- Bradbury, M.H., y Baeyens, B., 2005. Experimental and Modelling investigations on Na-illite. PSI Bericht 05-02, 74 p. Paul Scherrer Institute, Villigen, Suiza.
- Bruno, J., Duro, L., Arcos, D., Cera, E., Merino, J., Guimerà, J., Jordana, S., 2002. *Análisis de la Evaluación del Comportamiento vía agua de la instalación de*

almacenamiento de residuos radiactivos de baja y media actividad de El Cabril. Informe ENVIROS Octubre 2002.

Ciavatta, L., 1980. The Specific Interaction Theory in Evaluating Ionic Equilibria. *Annali di Chimica* (Roma, Italia) 70, 551-567.

Colàs, E., Grivé, M., Rojo, I. and Duro, L., 2011. Solubility of $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (am) in the presence of gluconate. *Radiochimica Acta* 99, 269-273.

Cormenzana, J.L., García-Gutiérrez, M., Missana, T., Junghanns, A., 2003. Simultaneous estimation of effective and apparent diffusion coefficients in compacted bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology* 61(1-4), 63-72.

Cross, J.E., Ewart, F.T., Greenfield, B.F., 1989. Modelling the behaviour of organic degradation products. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 127, 715.

Crossland, I.G. y Vines, S.P., 2001. Why a cementitious repository? - Nirex Report N/034. United Kingdom Nirex Limited.

Chen, J., Thomas, J.J., Taylor, H.F., Jennings, H.M., 2004. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* 34, 1499-1519.

Choppin, G.R., Thakur, P., Mathur, J.N., 2006. Complexation thermodynamics and structural aspects of actinide-aminopolycarboxylates. *Coordination Chemistry Reviews* 250, 936-947.

Diakonov, I.I., Tagirov, B.R., Ragnarsdottir, K.V., 1998a. Standard thermodynamic properties and heat capacity equations for rare earth element hydroxides: I. $\text{La}(\text{OH})_3(\text{s})$ and $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$. Comparison of thermo chemical and solubility data. *Radiochimica Acta* 81, 107-116.

Diakonov, I.I., Ragnarsdottir, K.V., Tagirov, B.R., 1998b. Standard thermodynamic properties and heat capacity equations of rare earth hydroxides: II. $\text{Ce}(\text{III})$ -, Pr -, Sm -, $\text{Eu}(\text{III})$ -, Gd -, Tb -, Dy -, Ho -, Er -, Tm -, Yb -, and Y -hydroxides. Comparison of thermo chemical and solubility data. *Chemical Geology* 151, 327-347.

ENRESA. Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A. (www.enresa.es)

Fanghänel, Th., Neck, V., Kim, J.I., 1996. The ion product of H_2O , dissociation constants of H_2CO_3 and Pitzer parameters in the system $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{OH}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{H}_2\text{O}$ at 25°C . *Journal of Solution Chemistry* 25, 327-343.

- Faucon, P., Adenot, F., Jacquinet, J.F., Petit, J.C., Cabrillac, R. y Joerda, M., 1998. Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation. *Cement and Concrete Research* 28, 847-857.
- Felmy, A.R., Rai, D., Mason, M.J., 1991. The solubility of hydrous thorium (IV) oxide in chloride media: development of an aqueous ion-interaction model. *Radiochimica Acta* 55, 177-185.
- Felmy, A.R., 2004. Chemical speciation of Americium, Curium and selected tetravalent actinides in high level waste. Technical Report, PNNL. EMSP Project 73749.
- Fellhauer, D., Neck, V., Altmaier, M., Lützenkirchen, J., Fanghänel, Th., 2010. Solubility of tetravalent actinides in alkaline CaCl_2 solutions and formation of $\text{Ca}_4[\text{An}(\text{OH})_8]^{4+}$ complexes: A study of Np(IV) and Pu(IV) under reducing conditions and the systematic trend in the An(IV) series. *Radiochimica Acta* 98, 541–548.
- Gaona, X., Montoya, V., Colàs, E., Grivé, M., Duro, L., 2008. Review of the complexation of tetravalent actinides by ISA and gluconate under alkaline to hyperalkaline conditions. *Journal of Contaminant Hydrology* 102, 217-227.
- Ghattas, N.K., Eskander, S.B., Bayoumi, T.A., 1992. Improved cement barriers applied in nuclear wastes. *Cement and Concrete Research*, 22, 311-318.
- Glaus, M.A., Van Loon, L.R., Achatz, S., Chodura, A., Fischer, K., 1999. Degradation of cellulosic materials under the alkaline conditions of a cementitious repository for low- and intermediate level radioactive waste. Part I: Identification of degradation products. *Analytica Chimica Acta* 398, 111-122.
- Glaus, M.A., Van Loon, L.R., 2008. Degradation of Cellulose under Alkaline Conditions: New Insights from a 12 years degradation study. *Environmental Science and Technology* 42, 2906-2911.
- Greenfield B.F., Holtom, G.J., Hurdus, M.H., O'Kelly, N., Pilkington, N.J., Rosevear, A., Spindler, M.W., Williams, S.J., 1995. The identification and degradation of isosaccharinic acid, a cellulose degradation product. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 353, 1151-1159.
- Greenfield, B.F., Hurdus, M.H., Spindler, M.W., Thomason, H.P., 1997. The effect of the products from the anaerobic degradation of cellulose on the solubility and

- sorption of radioelements in the near field. UK NIREX Technical Report NSS/R376 (www.nda.gov.uk).
- Grenthe, I., Wanner, H., 1985. Guideline on extrapolation to zero ionic strength. Report NEA-TDB-2.1, Nuclear Energy Agency, Data Bank, Francia, pp: 1-20.
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., (OECD, NEA-TDB), 1992. Chemical Thermodynamics, Vol. 1. Chemical Thermodynamics of Uranium, Elsevier Science Publ., North-Holland, Amsterdam.
- Guillaumont, R., Fanghänel, Th., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H., 2003. Chemical Thermodynamics, Vol. 5, Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium: NEA-TDB, OECD, Elsevier, North-Holland, Amsterdam.
- Harris, A.W., Manning, M.C., Tearle, W.M. y Tweed, C.J., 2002. Testing of models of the dissolution of cements – leaching of synthetic CSH gels. Cement and Concrete Research 32, 731-746.
- Hietanen, R., Kämäräinen, E.-L., Alaluusua, M., 1984. Sorption of cesium, strontium, iodine, níkel and carbon in concrete. Nuclear Waste Commission of Finnish Power Companies, Report YJT 84-04, Helsinki, Finlandia.
- Hong, S.Y., Glasser, F.P., 1999. Alkali binding in cement pastes. partI. The CSH phase. Cement and Concrete Research 29, 1893-1903.
- Humphreys, P.N., Laws, A., Dawson, J., 2009. A Review of Cellulose Degradation and the fate of Degradation Products under Repository Conditions. Report SERCO/TAS/002274/001.
- Kaplan, D.I., Roberts, K., Coates, J., Siegfried, M., Serkiz, S. ,2008. Saltstone and Concrete interactions with radionuclides: sorption (K_d), Desorption, and Reduction capacity measurements. SRNS-STI-2008-00045. Savannah River National Laboratory, Aiken, SC.
- Komarneni, S., Tsuji, M., 1989. Selective cation exchange in substituted tobermorites. Journal of the American Ceramic Society 72, 1668-1674.
- Kronlöf, A., 2003. Development of cement based materials for grouting of Rock at Olkiluoto. VTT Working Report 2003-29.

- Krupka, K.M., y Serne, R.J., 1998. Effects on radionuclide concentrations by cement/groundwater interactions in support of performance assessment of low-level radioactive waste disposal facilities. U.S. Nuclear Regulatory Commission Report NUREG/CR-6377, Pacific Northwest National Laboratory, PNNL-11408.
- Kulik, D.A., Kersten, M., 2001. Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems: 2. End-member stoichiometries of ideal calcium silicate hydrate solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society* 84, 3017-3026.
- Lemire, R.J., Fuger, J., Nitsche, H., Potter, P., Rand, M.H., Rydberg, J., Spahiu, K., Sullivan, J.C., Ullman, W.J., Vitorge, P., Wanner, H., 2001. Chemical Thermodynamics, Vol. 4, Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium: NEA-TDB, OECD, Elsevier, North-Holland, Amsterdam.
- Lilley, M.S., 2010. Determination of sorption coefficients for Np, Pu, I and Tc in engineered and natural systems under oxidizing and reducing conditions. Tesis Doctoral, en Clemson University, EEUU.
- Macé, N., 2006. Tesis: Influence de la température sur la rétention du sélénite par une pâte de ciment altérée et par ses phases pures constitutives. Paris XI University. Orsay, Francia.
- Manzano, H., González-teresa, R., Dolado, J.S., Ayuela, A., 2010. Espectro de rayos X y propiedades elásticas teóricas de los silicatos cálcicos hidratados cristalinos: comparación con los geles de cemento. *Materiales de Construcción* 60, 7-19.
- Meyer, M., Burgat, R., Faure, S., Batifol, B., Hubinois, J.C., Chollet, H., Guillard, R., 2007. Thermodynamic studies of actinide complexes. 1. A reappraisal of the solution equilibria between plutonium(IV) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTAH₄) in nitric media. *Comptes Rendus Chimie* 10, 929-947.
- Mitchell, L.D., Margeson, J.C., Beaudoin, J.J., 2007. Synthesis and characterization of lithium and sodium doped C-S-H. Technical Report NRCC-50077, Canada.
- Moreton, A.D., 1993. Thermodynamic modelling of the effect of hydroxycarboxylic acids on the solubility of plutonium at high pH. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 294, 753-758.
- Moreton, A.D., Pilkington, N.J., Tweed, C.J., 2000. Thermodynamic modelling of the effect of hydroxycarboxylic acids on the solubility of plutonium at high pH. UK NIREX Technical Report NSS/R339 (www.nda.gov.uk).

- Moroni, L.P., Glasser, F.P., 1995. Reactions between cement components and U(VI) oxide. *Waste Management* 15, 243-254.
- Neck, V., Kim, J.I., Kanellakopoulos, B., 1992. Solubility and hydrolysis behaviour of neptunium (V). *Radiochimica Acta* 56, 25-30.
- Neck, V., Kim, J.I., 2001. Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides. *Radiochimica Acta* 89, 1-16.
- Neck, V., Altmaier, M., Rabung, Th., Lützenkirchen, J., Fanghänel, Th., 2009. Thermodynamics of trivalent actinides and neodymium in NaCl, MgCl₂, and CaCl₂ solutions: Solubility, hydrolysis, and ternary Ca-M(III)-OH complexes. *Pure and Applied Chemistry* 81, 1555–1568.
- Nuclear Decommissioning Authority, NDA, 2010. Geological Disposal. Radionuclide behaviour status report. NDA Report NDA/RWMD/034.
- Ochs, M., Lonthenbach, B., Giffaut, E., 2002. Uptake of oxo-anions by cements through soli-solution formation: experimental evidence and modelling. *Radiochimica Acta* 90, 639-646.
- Ochs, M., Pointeau, I., Giffaut, E., 2006. Caesium sorption by hydrated cement as a function of degradation state: experiments and modelling. *Waste Management* 26, 725-732.
- Pavasars, I., Hagberg, J., Borén, H., Allard, B., 2003. Alkaline degradation of cellulose: mechanisms and kinetics. *Journal of Polymers and the Environment* 2, 39-47.
- Ping Yu, Kirkpatrick, R.J., Poe, B., McMillan P.F., Cong, X., 1999. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. *Journal of American Ceramic Society*, 82, 3, 742-748.
- Pitzer, K.S., 1991. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Plecas, I., Dimovic, S., 2005. Immobilization of ¹³⁷Cs and ⁶⁰Co in concrete matrix. Part II: Mathematical modelling of transport phenomena. *Annals of Nuclear Energy* 32, 1509-1515.
- Pointeau, I., 2000. Etude mécanistique et modelisation de la rétention de radionucléides par les silicates de calcium hydratés (CSH) des ciments. Thèse, Université de Reims Champagne-Ardenne. Collection Les Rapports, Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA), Francia.

- Pointeau, I., Marmier, N., Fromage, F., Fedoroff, M., Giffaut, E., 2001. Cs and Pb uptake by CSH phases of hydrated cement. *Material Research Society Symposium Proceedings* 663, 105–113.
- Pointeau, I., Landesman, C., Giffaut, E., Reiller, P., 2004. Reproducibility of the uptake of U(VI) onto degraded cement pastes and calcium silicate hydrate phases. *Radiochimica Acta* 92, 645-650.
- Pointeau, I., Reiller, P., Macé, N., Landesman, C., Coreau, N., 2006. Measurement and modelling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation. *Journal of Colloid and Interface Science* 300, 33-44.
- Pointeau, I., Coreau, N., Reiller, P.E., 2008. Uptake of anionic radionuclides onto degraded cement pastes and competing effect organic ligands. *Radiochimica Acta* 96, 367-374.
- Puertas, F., 2011. Microestructura de la pasta de cemento. *Curso Química del Cemento 2011*, Instituto Eduardo Torroja, CSIC.
- Rabung, Th., Altmaier, M., Neck, V., Fanghänel, Th., 2008. A TRLFS study of Cm(III) hydroxide complexes in alkaline CaCl_2 solutions. *Radiochimica Acta* 96, 551–559.
- Rai, D., Rao, L., Moore, D.A., 1998. The influence of isosaccharinic acid on the solubility of Np(IV) hydrous oxide. *Radiochimica Acta* 83, 9-13.
- Rai, D., Hess, N.J., Felmy, A.R., Moore, D.A., Yui, M., Vitorge, P., 1999. A thermodynamic model for the solubility of $\text{PuO}_2(\text{am})$ in the aqueous $\text{K}^+ - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- \text{H}_2\text{O}$ system. *Radiochimica Acta* 86, 89-99.
- Rai, D., Rao, L., Moore, R.C., Bontchev, R., Holt, K., 2004. Development of biodegradable isosaccharinate-containing foams for decontamination of actinides: thermodynamic and kinetic reactions between isosaccharinate and actinides on metal and concrete surfaces. *USDOE Technical Report, EMSP-82715-2004*, EEUU (www.osti.gov/bridge).
- Rai, D., Yui, M., Moore, D.A., Rao, L., 2009. Thermodynamic model for $\text{ThO}_2(\text{am})$ solubility in isosaccharinate solutions. *Journal of Solution Chemistry* 38, 1573.
- Ramachandran, V.S. y Feldman, R.F., 1984. Cement science. In: V.S. Ramachandran (Ed.), *Concrete Admixtures Handbook*, Noyes, Park Ridge, NJ, EEUU, pp. 53.

- Rand, M.H., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Rai, D., 2008. Chemical Thermodynamics of Thorium. In: *Chemical Thermodynamic*. Vol. 11. OECD Nuclear Energy, Paris.
- Richardson, I.G., 2008. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* 38, 137-158.
- Sakr, K., Sayed, M.S., Hafez, N., 1997. Comparison studies between cement and cement-kaolinite properties for incorporation of low-level radioactive waste. *Cement and Concrete Research* 27, 1919-1926.
- Savage, D., Stenhouse, M., Benbow, S., 2000. Evolution of near-field physico-chemical characteristics of the SFR repository. SKI Report 00-49, Swedish Nuclear Power Inspectorate, Estocolmo.
- Sawyer, D.T., Kula, R.J., 1962. Uranium (VI) gluconate complexes. *Inorganic Chemistry* 1, 303-309.
- Schwarzinger, C., 2004. Identification of methylated saccharinolactones and partially methylated saccharinic acids in the thermally assisted hydrolysis and methylation of carbohydrates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71, 501-514.
- Schubert, J., Lindenbaum, A., 1952. Stability of Alkaline Earth - Organic Acid Complexes Measured by Ion Exchange. *Journal of the American Chemical Society* 74, 3529-3532.
- Schulthess, C.P., Key, D., 1996. Estimation of Langmuir constants using linear and nonlinear least squares regression analyses. *Soil Science Society of America Journal* 60, 433-442.
- Seveque, J.L., Cayeux, M.D., Elert, M., Nougier, H., 1992. Mathematical modelling of radioactive waste leaching. *Cement and Concrete Research* 22, 477-488.
- Sharp, J.H., Hill, J., Milestone, N.B., Miller, E.W., 2003. Cementitious systems for encapsulation of intermediate level waste. En: *The 9th international Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation. Proceedings of ICEM'03*.
- Silva, R.J., Bidoglio, G., Rand, M.H., Robouch, P.B., Wanner, H., Puigdomenech, I., 1995. Chemical Thermodynamics, Vol. 2, Chemical Thermodynamics of Americium: NEA-TDB, OECD, Elsevier, North-Holland, Amsterdam, 392 pp.
- Sill, C.W., 1966. Preparation of Neptunium-239 Tracer. *Analytical Chemistry* 38, 802.

- Simkovic, I., Alföldi, J., Matulova, M., 1986. A ^{13}C -NMR study of the alkaline degradation products of polysaccharides. *Carbohydrate Research* 152, 137–141.
- Skagius, K., Pettersson, M., Wiborgh, M., Albinsson, Y., Holgersson, S., 1999. Compilation for the analysis of radionuclide migration from SFL 3-5. SKB Report R-99-13, SKB, Estocolmo, Suecia.
- Taylor, H. F. W., 1997. *Cement Chemistry*. 2nd edition, Thomas Thelford Publishing, Oxford.
- Thomas, J.J., Jennings, H.M., Allen, A.J., 1999. The Surface Area of Hardened Paste as Measured by Various Techniques. *Concrete Science and Engineering* 1, 45-64.
- Tits, J., Wieland, E., Bradbury, M.H., Eckert, P., Schaible, A., 2002. The uptake of Eu(III) and Th(IV) by Calcite Under High pH Cement Pore Water Conditions. PSI Report 02-03, Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland and Nagra Technical Report NTB 02-08, Nagra, Wettingen, Suiza.
- Tits, J., Stumpf, T., Rabung, T., Wieland, E., Fangänel, T., 2003. Uptake of Cm(III) and Eu(III) by Calcium Silicat Hydrates: A Solution Chemistry and Time-Resolved laser Fluorescence Spectroscopy Study. *Environmental Science and Technology*, 37, 3568-3573.
- Tits, J., Wieland, E., Bradbury, M.H., 2005. The effect of isosaccharinic acid and gluconic acid on the retention of Eu(III), Am(III) and Th(IV) by calcite. *Applied Geochemistry* 20, 2082-2096.
- Tits, J., Wieland, E., Müller, C.J., Landesman, C, Bradbury, M.H., 2006. Strontium binding by calcium silicate hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science* 300, 78-87.
- Tits, J., Fujita, T., Tsukamoto, M., Wieland, E., 2008. Uranium (VI) uptake by synthetic calcium silicate hydrates. *Material Research Society Symposium Proceedings* 1107, 467-474.
- Van Loon, L.R., Glaus, M.A., 1998. Experimental and Theoretical Studies on Alkaline Degradation of Cellulose and its Impact on the Sorption of Radionuclides. Technical Report 97-04. PSI, Suiza.
- Van Loon, L.R., Glaus, M.A., Laube, A., Stallone, S., 1999. Degradation of cellulosic materials under the alkaline conditions of a cementitious repository for low- and

- intermediate level radioactive waste. Part II: Degradation kinetics. *Journal of Environmental Polymer Degradation* 7, 41-51.
- Vercammen, K., Glaus, M.A., Van Loon, L.R., 1999. Evidence for the existence of complexes between Th(IV) and α -isosaccharinic acid under alkaline conditions. *Radiochimica Acta* 84, 221-224.
- Vercammen, K., Glaus, M.A., Van Loon, L.R., 2001. Complexation of Th(IV) and Eu(III) by α -isosaccharinic acid under alkaline conditions. *Radiochimica Acta* 89, 393-401.
- Wang, L., Martens, E., Jacques, D., De Cannière, P., Berry, J., Mallants, D., 2009. Review of Sorption Values for the Cementitious Near Field of a Near Surface Radioactive Waste Disposal Facility. Project Near Surface Disposal of Category A Waste at Dessel, ONDRAF/NIRAS Report NIRAS-MP5-03-03 Version 1.
- Warwick, P., Evans, N., Hall, T., Vines, S., 2003. Complexation of Ni(II) by α -isosaccharinic acid and gluconic acid from pH 7 to pH 13. *Radiochimica Acta* 91, 233-240.
- Warwick, P., Evans, N., Hall, T., Vines, S., 2004. Stability constants of uranium (IV)- α -isosaccharinic acid and gluconic acid complexes. *Radiochimica Acta* 92, 897-902.
- Warwick, P., Aldridge, S., Evans, N., Vines, S., 2007. The solubility of technetium (IV) at high pH. *Radiochimica Acta* 95, 709-716.
- Wersin, P., Johnson, L.H., Schwyn, B., Berner, U., and Curti, E., 2003. Redox Conditions in the Near Field of a Repository for SF/HLW and ILW in Opalinus Clay. Nagra Technical Report NTB 02-13, Wettingen, Suiza.
- Wieland, E., Tits, J., Spieler, P., Dobler, J.P., 1998. Interaction of Eu(III) and Th(IV) with sulphate-resisting portland cement. *Material Research Society Symposium Proceedings* 506, 573-578.
- Wieland, E., Tits, J., Dobler, J.P., Spieler, P., 2002. The effect of α -isosaccharinic acid on the stability of Th(IV) uptake by hardened cement paste. *Radiochimica Acta* 90, 683-688.
- Wieland, E., Van Loon, L.R., 2003. Cementitious Near-Field Sorption Database for Performance Assessment of an ILW Repository in Opalinus Clay. PSI-Bericht 03-06, Paul Scherrer Institut, Suiza. Nagra Technical Report NTB 02-20, Suiza.

- Wilding, C.R., 1992. The performance of cement based systems. *Cement and Concrete Research*, 22, 299-310.
- Wisthler, L., BeMiller, J. N., 1963. α -D-isosaccharino-1,4-lactone, action of lime water on lactose. In: *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Vol. 2: Reactions of Carbohydrates. M.L. Wolfrom and J.N. BeMiller (eds.), (Academic Press, NewYork, 1963) p. 477-479.
- Zhang, Z., Clark, S.B., Tian, G., Zanonato, P.L., Rao, L., 2006. Protonation of D-gluconate and its complexation with Np(V) in acidic to nearly neutral solutions. *Radiochimica Acta* 94, 531-536.
- Zhang, Z., Helms, G., Clark, S.B., Tian, G., Zanonato, P.L., Rao, L., 2009. Complexation of uranium(VI) by gluconate in acidic solutions: a thermodynamic study with structural analysis. *Inorganic Chemistry* 48, 3814-3824.

Publicaciones

Declaración

Los trabajos y resultados que se presentan en esta memoria se recogen parcialmente en las siguientes publicaciones.

Peer Reviewed

1. **H. Rojo**, J. Tits, X. Gaona, M. García-Gutiérrez, T. Missana, E. Wieland. *Thermodynamics of Np(IV) complexes with gluconic acid under alkaline conditions: sorption studies*. Radiochimica Acta. (En revisión).
2. **H. Rojo**, X. Gaona, Th. Rabung, M. Garcia, T. Missana, M. Altmaier. *Complexation of Nd(III)/Cm(III) and Np(IV) with Gluconate in dilute to concentrated alkaline NaCl and CaCl₂ solutions*. ABC-Salt II Workshop, Actinide Brine Chemistry. Karlsruhe (Alemania). (En prensa, 2012).
3. **H. Rojo**, M. García-Gutiérrez, T. Missana, H. Galán. *Sorption of Pu(IV) and Tc(IV) on concrete and mortar and effect of the complexation by isosaccharinic acid*. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXV. Mat. Res. Symp. Proceeding 1475, 35-55 (2012).
4. U Alonso, T. Missana, M. García-Gutiérrez, **H. Rojo**, A. Patelli, V. Rigato, D. Ceccato. *Characterisation of concrete, mortar and calcium silicate hydrated phases (CSH) and thorium retention analyses by ion beam techniques*. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXV. Mat. Res. Symp. Proceeding 1475, 35-52 (2012).
5. **H. Rojo**, M. García-Gutiérrez, T. Missana, M. Mingarro, Ú. Alonso, J. Morejón, P. Gil, T. López. *Estudio de la capacidad de sorción de los radionucleidos ¹³⁷Cs, ²³³U, ⁷⁵Se y ⁶⁰Co en hormigón y mortero*. Ponencias 36ª Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española (SNE), Santiago de Compostela (España). 1-8. Senda Editorial, Madrid, España (2010). [ISSN: 1137-2885].
6. **H. Rojo** (2010). *Metodología experimental para estudios de sorción y migración de radionucleidos en formaciones geológicas y barreras de almacenamientos de residuos*. Boletín Geológico y Minero, Journal of Earth Sciences, 121 (1): 81-88. Ed. A. Díez-Herrero, IGME, Madrid, España (2010). [ISSN: 0366-0176].

7. M. García-Gutiérrez, T. Missana, M. Mingarro, U. Alonso, **H. Rojo**, J. Morejón, P. Gil. *Capacidad de sorción /retención de radionucleidos por morteros y hormigones utilizados en almacenamientos de residuos*. Ponencias 35ª Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española (SNE), Sevilla (España). 1-8. Senda Editorial, Madrid, España (2009).
8. M. García-Gutiérrez, T. Missana, M. Mingarro, U. Alonso, J. Morejón, P. Gil, T. López, **H. Rojo**. *Estudio de la capacidad de sorción /retención de radionucleidos por morteros y hormigones*. Ponencias 34ª Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española (SNE), Murcia (España). 1-8. Senda Editorial, Madrid, España (2008).